



**José Pedro Ribeiro de Pinho**    **Lixiviação de biomassa e seu efeito nos produtos de combustão**





**José Pedro Ribeiro de Pinho**      **Lixiviação de biomassa e seu efeito nos produtos de combustão**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e co-orientação do Professor Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.







## **O júri**

Presidente

**Professora Doutora Myriam Alexandra dos Santos Batalha Dias Nunes Lopes**

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho**

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

(Orientador)

**Professor Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva**

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

(Co-orientador)

**Doutora Maria Helena dos Santos Duarte Lopes**

Investigadora auxiliar do Laboratório Nacional de Energia e Geologia





## **Agradecimentos**

A todas as pessoas que colaboraram para a realização do presente trabalho de investigação, um sincero e humilde obrigado.

Ao orientador Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho e co-orientador Professor Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva pelo auxílio prestado ao longo do trabalho e pelas críticas construtivas apresentadas durante o seu decorrer que são sempre bem-vindas para uma melhoria contínua da minha aprendizagem.

Ao Márcio e à Mestre Ana Sofia Marques por todos os momentos vividos no laboratório e por toda a colaboração e ajuda prestada no decorrer das experiências práticas realizadas.

À Dona Manuela e à Doutora Diana pela disponibilidade e auxílio prestado durante o trabalho laboratorial desenvolvido.

A todos os meus amigos de curso e pessoal que contribuiu directa ou indirectamente para a realização deste trabalho.

Aos meus pais e família que sempre me apoiaram nos momentos difíceis.

À Andreia Cristina um agradecimento especial por todo o carinho e apoio.

A todos, o meu profundo agradecimento!!



## Palavras-chave

Água de lixiviação, Biomassa florestal, Cinza da grelha, Combustão, Corrosão, Depósitos, Efluente gasoso, Elementos alcalinos, Lixiviação.

## Resumo

A procura de novas soluções energéticas e as preocupações ambientais têm desencadeado um crescimento na procura e conversão de recursos energéticos renováveis. Entre estes recursos encontra-se a biomassa e a sua conversão termoquímica principalmente por tecnologia de combustão. A biomassa florestal apresenta grandes potencialidades a nível energético podendo contribuir para a mitigação dos efeitos indesejáveis, como os GEE, e por outro lado, aumentar a independência energética do nosso país. Em contrapartida, este biocombustível apresenta graves problemas relacionados com a corrosão do equipamento, formação de depósitos e escórias e também, emissão poluentes e gases ácidos.

O presente trabalho de investigação tem como principal objectivo o estudo da lixiviação da biomassa florestal e a sua influência na composição do efluente gasoso e da cinza da grelha resultantes do processo de combustão. Para isso, começou-se por realizar experiências de lixiviação à biomassa com o objectivo de remover os elementos alcalinos presentes na biomassa e caracterizou-se a solução de lixiviação resultante desse processo através de análises ao CQO, Cloretos, Azoto de Kjeldahl, Fósforo total e metais alcalinos. A caracterização da biomassa foi executada através das análises ao teor de humidade, cinzas, matéria volátil, carbono fixo e elementos solúveis. Através das experiências de combustão realizadas num fogão doméstico efectuou-se a caracterização do efluente gasoso e da cinza da grelha.

Os resultados obtidos para as experiências de lixiviação revelam que o 1º ciclo é fundamental, removendo grandes quantidades de elementos alcalinos. A solução de lixiviação chega a atingir valores de condutividade da ordem dos 600 [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]. A caracterização efectuada à biomassa evidencia uma diminuição do teor de cinzas (55 %) e de carbono fixo (6,8 %) e um aumento da matéria volátil (2,6 %) fruto do tratamento por lixiviação na fracção de verdes. O estudo feito à água de lixiviação, aos elementos solúveis e totais da biomassa revelam que o *K*, *Cl* e o *Na* são os elementos mais facilmente removidos pela lixiviação. As experiências de combustão revelam um elevado consumo de biomassa na fase de desvolatilização e combustão dos voláteis, sendo esse consumo inferior na fase de combustão do carbonizado. As análises ao efluente gasoso e cinza da grelha mostram uma melhoria geral das suas características, evidenciando uma melhoria das suas qualidades do biocombustível sólido.



## Keywords

Leachate, Forest biomass, Ash grate, Combustion, Corrosion, Fouling, Gas effluent, Alkali element, Leaching.

## Abstract

The demand for new energy solutions and environmental concerns has triggered a boom in demand and conversion of renewable energy resources. Among those features is the biomass and thermochemical conversion mainly by combustion technology. Forest biomass has great potential on the energy level can contribute to the mitigation of undesirable effects, such as greenhouse gases, and on the other hand, increasing energy independence of our country. In contrast, this biofuel has serious problems with equipment corrosion, deposit formation and slag and also emission pollutants and acid gases.

This research work has as main objective the study of leaching of forest biomass and its influence on the composition of the effluent gas and ash on the grid resulting from the combustion process. For that, we started by experimenting with biomass leaching in order to remove the alkaline elements present in biomass and characterized the leaching solution resulting from this process by testing the COD, Chlorides, Kjeldahl nitrogen, total phosphorus and alkali metals. Biomass characterization was performed by analyzing the moisture content, ash, volatile matter, fixed carbon and soluble elements. Through the combustion experiments conducted in a domestic stove made the characterization of the effluent gas and ash on the grid.

The results obtained for the leaching experiments show that the first cycle is critical, removing large quantities of alkaline elements. The leaching solution is as high conductivity values of around 600 [S / cm]. The characterization performed for biomass has shown a decrease of ash content (55%) and fixed carbon (6.8%) and an increase in volatile matter (2.6%) the result of treatment by leaching fraction in green. The study of water leaching, the soluble elements and total biomass show that the *K*, *Cl* and *Na* are the most easily removed by leaching. The combustion experiments reveal a high consumption of biomass during the devolatilization and combustion of volatiles, and this consumption is lower in the combustion of carbonized. Analyzes the gaseous effluent and gray scale show a general improvement of their characteristics, showing an improvement of their qualities of solid biofuel.



## Índice

Índice.....	i
Índice de Figuras.....	iv
Índice de Tabelas.....	vi
Lista de abreviaturas.....	vii
Nomenclatura.....	ix
1 Introdução.....	1
1.1 Situação energética actual.....	1
1.2 Biomassa como recurso energético.....	3
1.3 Enquadramento legislativo.....	5
1.4 Objectivos do presente trabalho.....	7
2 Estado da arte (Revisão da Literatura).....	9
2.1 A biomassa.....	9
2.1.1 A biomassa como recurso renovável.....	9
2.1.2 Composição e propriedades da biomassa.....	10
2.1.3 A espécie em estudo.....	14
2.2 Pré-tratamento da biomassa.....	15
2.2.1 Processamento, armazenamento e secagem.....	16
2.2.2 Processo de lixiviação.....	18
2.3 Tecnologias de conversão da biomassa.....	21
2.3.1 Princípios básicos da combustão da biomassa.....	22
2.3.2 Principais problemas resultantes da combustão da biomassa.....	24
3 Metodologia experimental.....	27
3.1 Trabalho de campo.....	27
3.1.1 Localização da área de recolha das amostras de biomassa.....	27
3.1.2 Recolha, enfardamento e transporte das amostras de biomassa.....	28
3.2 Metodologia laboratorial.....	30
3.2.1 Codificação das amostras.....	30
3.2.2 Processamento e preparação das amostras de biomassa.....	31
3.2.3 Experiências de lixiviação.....	34
3.2.4 Caracterização da biomassa florestal.....	38
3.2.4.1 Processo de secagem ao ar.....	38
3.2.4.2 Densidade da biomassa.....	40
3.2.4.3 Diâmetros da fracção de castanhos da biomassa.....	41

3.2.4.4	Teor de humidade total da biomassa .....	42
3.2.4.5	Teor de cinzas a 550°C .....	43
3.2.4.6	Teor de matéria volátil a 900°C .....	45
3.2.4.7	Teor de elementos solúveis da biomassa .....	46
3.2.5	Análise à água de lixiviação e solúveis de biomassa .....	48
3.2.5.1	Carência química de oxigénio ( $C_{QO}$ ) .....	48
3.2.5.2	Concentração de Cloretos ( $Cl^-$ ) .....	49
3.2.5.3	Concentração do Azoto de Kjeldahl ( $N_{org}$ ) .....	49
3.2.5.4	Concentração do fósforo total ( $P_{Total}$ ) .....	50
3.2.5.5	Concentração de metais ( $Ca, Mg, K, Na$ ) .....	51
3.2.6	Experiências de combustão .....	51
3.2.6.1	Infra-estrutura experimental de combustão e equipamento auxiliar .....	54
3.2.6.2	Sistema de amostragem de Cloretos e Amónia nos gases de combustão .....	57
3.2.6.3	Sistema de amostragem e análise gasosa .....	62
3.2.7	Caracterização das cinzas de combustão da biomassa .....	66
3.2.7.1	Análise granulométrica às cinzas .....	66
3.2.7.2	Teor de inqueimados .....	68
3.2.7.3	Teor de elementos inorgânicos nas cinzas .....	69
4	Apresentação e discussão dos resultados .....	71
4.1	Caracterização do biocombustível .....	71
4.1.1	Evolução do processo de secagem dos fardos de biomassa .....	71
4.1.1.1	Secagem ao ar .....	72
4.1.1.2	Humidade Total .....	73
4.1.2	Densidade da biomassa florestal .....	76
4.1.3	Distribuição dos diâmetros da fracção de castanhos da biomassa .....	77
4.1.4	Análise imediata ao biocombustível .....	78
4.1.4.1	Teor de cinzas .....	79
4.1.4.2	Teores de matéria volátil e carbono fixo .....	80
4.1.4.3	Poder calorífico .....	83
4.1.5	Análise elementar .....	84
4.2	Lixiviação de biomassa .....	85
4.3	Solução de lixiviação e solúveis da biomassa .....	90
4.3.1	Carência Química de Oxigénio .....	91
4.3.2	Cloretos .....	93
4.3.3	Azoto de Kjeldahl .....	94
4.3.4	Fósforo Total .....	96
4.3.5	Metais alcalinos .....	97
4.4	Combustão da biomassa .....	101



4.4.1	Composição do efluente gasoso.....	112
4.4.2	Características das cinzas da grelha de combustão .....	114
5	Conclusões .....	121
5.1	Conclusões sobre os resultados obtidos.....	121
	Referências bibliográficas.....	125
	Anexo A – Protocolos e métodos experimentais .....	129
	Anexo B – Métodos de detecção .....	151
	Anexo C – Resultados experimentais .....	169

## Índice de Figuras

Figura 1 – 1. Representação gráfica do consumo de energia primária: a) na EU – 27, b) em Portugal para o ano de 2008. (Fonte: Eurostat) .....	2
Figura 1 – 2. Representação gráfica do consumo de energia final por sector de actividade económico: a) na EU – 27, b) em Portugal para o ano de 2008. (Fonte: Eurostat).....	3
Figura 1 – 3. Produção de energia primária na EU – 27 em 2008: a) por tipo de fonte de energia, b) a partir de fontes renováveis. (Fonte: Eurostat) .....	4
Figura 2 – 1. Distribuição de percentagens de utilização da biomassa numa árvore. ....	10
Figura 2 – 2. Factores que influenciam a qualidade do biocombustível sólido. (Adaptado de Loo e Koppejan, 2008).....	11
Figura 2 – 3. Espécie <i>Ulex Europaeus</i> : a) Distribuição geográfica em Portugal, b) estrutura típica da planta. ....	15
Figura 2 – 4. Processos de conversão termoquímica de biomassa. ....	22
Figura 2 – 5. Perda de massa de uma partícula de biomassa durante o processo de combustão. (Loo e Koppejan, 2008).....	24
Figura 3 – 1. Fotografia de satélite da localização geográfica da localidade de Roxico e respectiva área de recolha. ....	28
Figura 3 – 2. Fardos de biomassa combinada construídos no campo. ....	29
Figura 3 – 3. Representação esquemática do processamento aplicado às amostras de biomassa. ....	33
Figura 3 – 4. Experiências de lixiviação conduzidas em laboratório: a) feixes suspensos, b) feixes mergulhados.....	35
Figura 3 – 5. Monitorização efectuada às análises de água de lixiviação: a) medidor de pH; b) condutímetro. ....	36
Figura 3 – 6. Monitorização do processo de secagem nas amostras de biomassa: a) fracção de castanhos, b) fracção de verdes. ....	39
Figura 3 – 7. Amostras de biomassa levadas à estufa a 105°C: a) fracção de castanhos, b) fracção de verdes. ....	42
Figura 3 – 8. Experiências de combustão realizadas em fogão doméstico: a) queima da fracção de verdes, b) queima da fracção de castanhos. ....	53
Figura 3 – 9. Representação esquemática do fogão doméstico a biomassa e seus constituintes. A – Conduta de exaustão, B – Fogão doméstico, C – Câmara de combustão, D – Grelha, E – Sensor de fluxo mássico, F – Caixa de recolha de cinzas e G – Célula de carga. ....	55
Figura 3 – 10. Constituintes do fogão doméstico a biomassa: a) Grelha de combustão, b) Célula de carga, c) Sensor de fluxo mássico e d) Caixa de recolha das cinzas. ....	56
Figura 3 – 11. Representação esquemática das condutas de exaustão e diluição. ....	57
Figura 3 – 12. Representação esquemática da montagem do trem de amostragem. ....	58

Figura 3 – 13. Representação esquemática das condições isocinéticas. (Adaptado de Araújo, 2008, Matos e Pereira, 2007).....	60
Figura 3 – 14. Sistema de amostragem e análise gasosa conectado ao sistema de aquisição de dados. ....	63
Figura 3 – 15. Representação esquemática da instalação experimental de combustão. ....	65
Figura 3 – 16. Representação esquemática da localização da sonda de amostragem.....	66
Figura 4 – 1. Evolução da massa dos feixes de biomassa: a) fracção de castanhos, b) fracção de verdes.....	72
Figura 4 – 2. Curvas de secagem dos feixes de biomassa: a) fracção de castanhos, b) fracção de verdes. ....	75
Figura 4 – 3. Resultados das frequências relativas por classes de diâmetros: a) amostra <i>BOCI</i> , b) amostra <i>BOC2</i> e c) amostra <i>BOC3</i> .....	78
Figura 4 – 4. Resultados obtidos para o teor de cinzas nas diferentes amostras de biomassa em estudo. ....	79
Figura 4 – 5. Resultados obtidos para os teores de matéria volátil e de carbono fixo. ....	81
Figura 4 – 6. Evolução da condutividade da água de lixiviação ao longo do tempo para as experiências de lixiviação realizadas em laboratório: a) fracção de castanhos, b) fracção de verdes. ....	88
Figura 4 – 7. Representação gráfica dos teores de CQO: a) amostras de água de lixiviação, b) amostras dos solúveis de biomassa. ....	92
Figura 4 – 8. Representação gráfica da concentração de Cloretos: a) amostras de água de lixiviação, b) amostras dos solúveis de biomassa. ....	93
Figura 4 – 9. Representação gráfica da concentração de Azoto de Kjeldahl: a) amostras de água de lixiviação, b) amostras dos solúveis de biomassa. ....	95
Figura 4 – 10. Representação gráfica da concentração de Fósforo Total: a) amostras de água de lixiviação, b) amostras dos solúveis de biomassa. ....	97
Figura 4 – 11. Representação gráfica da concentração dos metais alcalinos: a) amostras de água de lixiviação, b) amostras dos solúveis de biomassa. ....	98
Figura 4 – 12. Experiência de combustão de biomassa relativa à fracção de castanhos originais secos ao ar. ....	102
Figura 4 – 13. Experiência de combustão de biomassa relativa à fracção de castanhos lixiviados secos ao ar. ....	105
Figura 4 – 14. Experiência de combustão de biomassa relativa à fracção de verdes originais secos ao ar....	107
Figura 4 – 15. Experiência de combustão de biomassa relativa à fracção de verdes lixiviados secos ao ar. ....	110
Figura 4 – 16. Análise granulométrica às cinzas provenientes da grelha: a) Fracção de castanhos original, b) Fracção de castanhos lixiviada, c) Fracção de verdes original e d) Fracção de verdes lixiviada.....	115
Figura 4 – 17. Teor de inqueimados das cinzas provenientes da grelha: a) Fracção de castanhos original, b) Fracção de castanhos lixiviada, c) Fracção de verdes original e d) Fracção de verdes lixiviada.....	116
Figura 4 – 18. Representação gráfica da concentração dos elementos inorgânicos totais presentes nas cinzas de biomassa florestal. ....	118
Figura 4 – 19. Representação gráfica das concentrações dos elementos alcalinos totais e solúveis: a) Potássio, b) Sódio, c) Cálcio e d) Magnésio.....	119

## Índice de Tabelas

Tabela 2 – 1. Características gerais dos biocombustíveis de biomassa e seus principais efeitos. ....	25
Tabela 3 – 1. Coordenadas dos dois locais de interesse. ....	28
Tabela 3 – 2. Nomenclatura usada para a diferenciação das amostras analisadas em laboratório.....	31
Tabela 3 – 3. Resumo para a determinação dos elementos solúveis da biomassa.....	47
Tabela 3 – 4. Resumo da data de realização das experiências de combustão. ....	53
Tabela 3 – 5. Características do fogão doméstico a biomassa. (Solzaima).....	54
Tabela 4 – 1. Dados relativos à perda de água durante o processo de secagem ao ar.....	73
Tabela 4 – 2. Dados relativos à secagem na estufa a 105°C e teor de humidade total. ....	73
Tabela 4 – 3. Resultados obtidos para a densidade da biomassa florestal nas diferentes bases. ....	76
Tabela 4 – 4. Dados relativos à análise imediata às amostras de biomassa. ....	82
Tabela 4 – 5. Resultados obtidos para os poderes caloríficos superior e inferior.....	83
Tabela 4 – 6. Valores fornecidos pela literatura para a análise elementar de alguns biocombustíveis sólidos típicos expressa em % bs. ....	85
Tabela 4 – 7. Caudal de amostragem e respectivo volume amostrado para as experiências de combustão relativas à amostragem de cloretos e amónia. ....	112
Tabela 4 – 8. Resultados obtidos para as emissões de Cloretos.....	113
Tabela 4 – 9. Resultados obtidos para as emissões de Amónia. ....	113

## Lista de abreviaturas

ALC	Água de lixiviação da fracção de castanhos
ALV	Água de lixiviação da fracção de verdes
BLC	Fracção de castanhos da biomassa lixiviada
BLV	Fracção de verdes da biomassa lixiviada
BOC	Fracção de castanhos da biomassa original
BOV	Fracção de verdes da biomassa original
bs	Base seca
bs <sub>ar</sub>	Base seca ao ar
bssc	Base seca sem cinzas
btq	Base tal e qual
Ca	Cálcio
Ca <sup>2+</sup>	Ião Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
CGH	Contador de Gás Húmido
CH <sub>4</sub>	Metano
Cl	Cloretos
CLC	Cinza da fracção de castanhos lixiviada
CLV	Cinza da fracção de verdes lixiviada
Cl <sub>2</sub>	Cloro
CO	Monóxido de Carbono
COC	Cinza da fracção de castanhos original
COV	Cinza da fracção de verdes original
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
CEN	Comité Européen de Normalisation
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	Celulose
C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	Lenhina
EPA	Environmental Protection Agency
EU – 27	União Europeia dos 27
GEE	Gases com Efeito de Estufa
HC	Hidrocarbonetos
HCl	Ácido Clorídrico
HCN	Cianeto de hidrogénio
H <sup>+</sup>	Ião hidrogénio
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
K	Potássio
K <sup>+</sup>	Ião Potássio

KCl	Cloreto de Potássio
K <sub>2</sub> O	Óxido de Potássio
Mg	Magnésio
Mg <sup>2+</sup>	Ião Magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Na <sub>2</sub> O	Óxido de Sódio
NH <sub>3</sub>	Amónia
NO	Monóxido de Azoto
NO <sub>x</sub>	Óxidos de Azoto
N <sub>2</sub>	Azoto
O <sub>2</sub>	Oxigénio
PAH	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
RCM	Resolução do Conselho de Ministros
SiO <sub>2</sub>	Óxido de Sílica
SO <sub>2</sub>	Dióxido de Enxofre
UCD	Unidade de Controlo e Distribuição
UCE	Unidade de Comando Electrónico

## Nomenclatura

$A$	Área	[m <sup>2</sup> ]
$A_d$	Teor de cinzas	[% bs]
$C_d$	Teor de carbono fixo	[% bs]
$C_i$	Concentração do elemento solúvel $i$	[mg/kg biomassa bs]
$C'_i$	Concentração do elemento solúvel $i$	[% biomassa bs]
$C_i$	Concentração do elemento total $i$	[mg/kg cinza bs]
$C'_i$	Concentração do elemento total $i$	[% cinza bs]
$C''_i$	Concentração do elemento total $i$	[% biomassa bs]
$EC$	Condutividade eléctrica	[μS/cm]
$d$	Diâmetro	[mm] ou [m]
$D_{bs}$	Densidade da biomassa em base seca	[kg bs/m <sup>3</sup> ]
$D_{bsar}$	Densidade da biomassa em base seca ao ar	[kg bs <sub>ar</sub> /m <sup>3</sup> ]
$D_{btq}$	Densidade da biomassa em base tal e qual	[kg btq/m <sup>3</sup> ]
$g_i$	Fracção ponderal compreendida entre $dp_i$ e $dp_{i-1}$	[%]
$G_m$	Caudal mássico	[kg/h] ou [mg/h]
$G_{v1}$	Caudal volumétrico de ar admitido na câmara de combustão	[Nm <sup>3</sup> /h]
$G_{v2}$	Caudal volumétrico do gás de combustão	[m <sup>3</sup> /h]
$G'_{v3}$	Caudal volumétrico de amostragem	[L/min]
$H_d$	Teor de hidrogénio	[% bs]
$m$	Massa	[g] ou [kg]
$PCI$	Poder calorífico inferior	[MJ/kg bs]
$PCS$	Poder calorífico superior	[MJ/kg bs]
$P_N$	Pressão às condições normais (=1,01325x10 <sup>5</sup> )	[Pa]
$T_i$	Temperatura do local $i$	[K]
$T_N$	Temperatura às condições normais (=273 K)	[K]
$U_d$	Teor de inqueimados	[% bs]
$v_d$	Teor de matéria volátil	[% bs]
$v_2$	Velocidade do escoamento gasoso	[m/h]
$V$	Volume	[m <sup>3</sup> ] ou [L] ou [mL]
$w_0$	Teor de humidade perdido durante a secagem ao ar	[% btq]
$w_{105}$	Teor de humidade perdido durante a secagem a 105°C	[% bs <sub>ar</sub> ]
$w_{wH}$	Teor de humidade total	[% btq]
$W_{WR}$	Razão mássica de humidade	[% bs]





## **1 INTRODUÇÃO**

Durante os últimos séculos, pensou-se que o planeta se comportava como uma “máquina” sem limites onde as pessoas se serviriam e as consequências das suas actividades eram praticamente diluídas com o tempo. No entanto, a pressão exercida era de tal forma enorme que esses limites, considerados ilimitados, começaram a enfraquecer nos últimos anos e com isso o aparecimento de problemas de carácter global tornou-se praticamente inevitável.

O elevado crescimento económico verificado nas últimas décadas levou a uma melhoria das condições de vida até então bastante precárias. No entanto, como resultado desse crescimento, foram surgindo algumas consequências negativas. O crescimento exponencial da população, o elevado consumismo verificado na sociedade, as enormes desigualdades sociais vividas em vários países e as alterações climáticas e consequente degradação ao ambiente são factores mais que suficientes para promover mudanças rígidas na sociedade de hoje em dia. Neste contexto, é imprescindível adquirir novos hábitos e atitudes de forma a estimular os cidadãos para uma consciencialização e racionalização dos consumos pensando sempre numa perspectiva de Sustentabilidade.

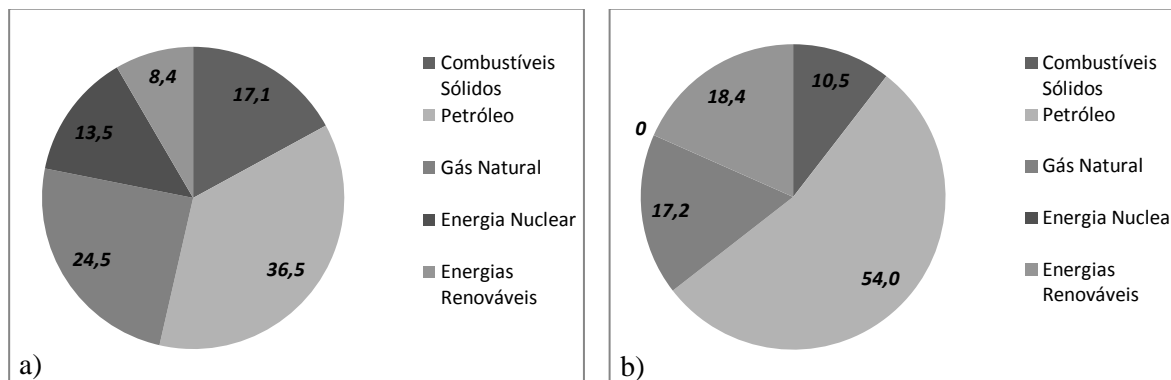
Nesta secção será relatada a situação energética vivida na actualidade e também é estabelecido um enquadramento relativo à biomassa como um recurso energético. Posteriormente, é feito um enquadramento legislativo do tema em estudo e são apresentados os principais objectivos do presente trabalho de investigação.

### **1.1 SITUAÇÃO ENERGÉTICA ACTUAL**

Alguns anos atrás, a energia e o aquecimento global eram mais questão entre muitas outras que se pretendiam dar resposta. No entanto, na actualidade são “a questão”. Estes dois termos apresentam um papel vital para o crescimento económico e desenvolvimento sustentável do planeta.

A crise petrolífera em que vivemos actualmente e o consequente aumento constante do preço do barril de petróleo levaram à procura de novas soluções para o sector energético. A sociedade está confrontada perante uma grave crise relativa ao esgotamento dos combustíveis fósseis e uma degradação ambiental cada vez mais acentuada (Demirbas, 2008). Para fazer face a estes problemas, o sector energético foi revisto e adaptado para uma nova realidade, onde as energias renováveis têm recebido particular atenção, devido aos benefícios ambientais e o aumento da eficiência energética deve ser tido em consideração.

O petróleo é a maior fonte de energia consumida pela população mundial, seguindo-se o carvão e o gás natural. Na Figura 1 – 1 encontra-se representado o consumo de energia primária na União Europeia dos 27 (EU – 27) e em Portugal para o ano de 2008.



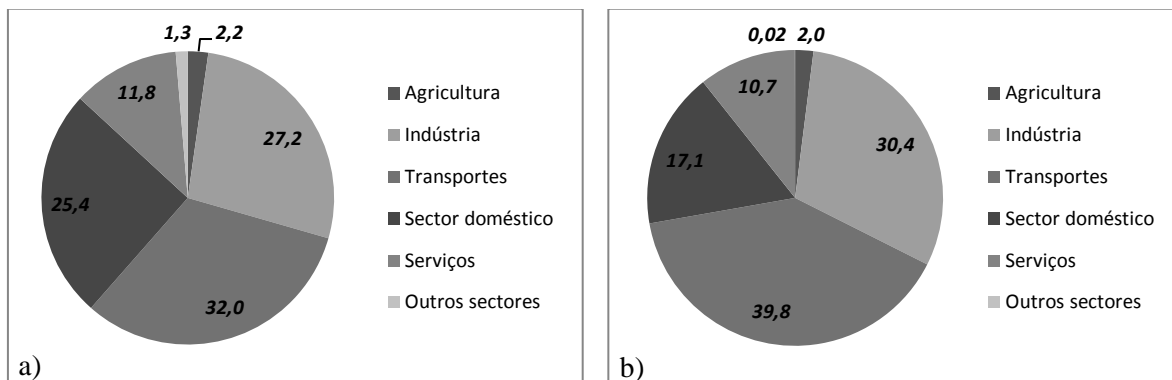
**Figura 1 – 1. Representação gráfica do consumo de energia primária: a) na EU – 27, b) em Portugal para o ano de 2008. (Fonte: Eurostat)**

De uma forma global, os consumos de energia primária na EU – 27 e em Portugal seguem uma tendência muito semelhante, na medida em que o petróleo é responsável pela maior fatia do consumo de energia. No entanto, em Portugal esta situação é um pouco mais grave e a situação energética nacional é marcada não só pelo petróleo com 54,0 %, mas também pelas outras fontes de energia que são importadas para o país, como o gás natural (17,2 %) e o carvão (10,5 %). Estas principais formas de energia primária ultrapassam os 80 % das necessidades energéticas a nível nacional. Esta forte dependência energética que Portugal apresenta e a volatilidade verificada para os preços do barril de petróleo, levam a um aumento das importações e consequente enfraquecimento da economia nacional.

No entanto, novas formas de energia têm vindo a surgir para suprir as necessidades energéticas. Na EU – 27 verifica-se que a energia nuclear tem vindo a aumentar ao longo dos tempos, apresentando uma boa fatia do consumo de energia primária a partir desta fonte (13,5 %), sendo esta importante num futuro próximo (v. Figura 1 – 1.a)). No caso de Portugal constata-se que têm sido desenvolvidos esforços no sentido de diminuir esta dependência externa, e em 2008 as energias renováveis já se apresentavam como possíveis alternativas aos combustíveis fósseis com 18,4 % do total consumido no país (v. Figura 1 – 1.b)).

A principal origem das emissões de gases de efeito de estufa (*GEE*) em Portugal está relacionada com o sector da energia, nomeadamente com a queima de combustíveis fósseis. Na EU – 27, esta conversão de energia representa cerca de 80 % das emissões de *GEE* e está na origem das alterações climáticas e da poluição atmosférica (Ferreira *et al.*, 2009).

O consumo de energia final por sector de actividade económico é apresentado na Figura 1 – 2, onde mostra que os principais sectores responsáveis pelo consumo de energia são os sectores da Indústria, Transportes e sector doméstico.



**Figura 1 – 2. Representação gráfica do consumo de energia final por sector de actividade económico: a) na EU – 27, b) em Portugal para o ano de 2008. (Fonte: Eurostat)**

Em Portugal, estes três sectores de actividade consomem cerca de 87 % do total de energia, sendo a Indústria (30,4 %) e os Transportes (39,8 %) os grandes responsáveis por este fenómeno (v. Figura 1 – 2.b)). Já na EU – 27, o valor é um pouco inferior correspondendo a 84 % do consumo total.

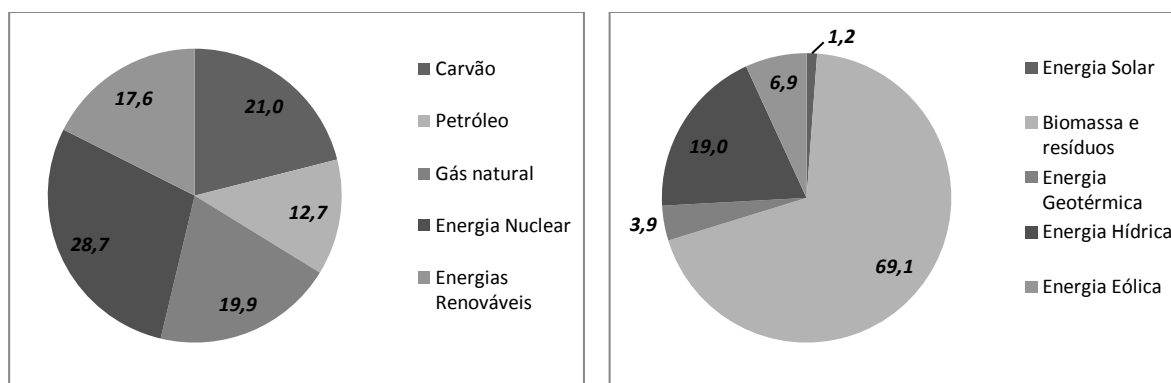
Associado a este elevado consumo de energia, surge a questão do aumento da concentração dos *GEE*. A indústria energética e os transportes contribuem de forma significativa para a produção de *GEE*, com 37,1 % e 23,4 % das emissões totais na EU – 27. Em Portugal, o sector dos transportes é o maior responsável pela emissão de *GEE* com 27,0 % do total emitido em 2008 (Eurostat, 2008).

O elevado consumismo de recursos energéticos de origem fóssil as preocupações ambientais têm desencadeado um crescimento na procura de novas soluções energéticas renováveis. Entre estes recursos, encontra-se a biomassa e a sua conversão termoquímica que é vista com bons olhos para mitigar as emissões de *GEE* e substituir os tradicionais combustíveis fósseis.

## 1.2 BIOMASSA COMO RECURSO ENERGÉTICO

Energia renovável é aquela fonte de energia que é prontamente renovada. Estas fontes de energia são facilmente renovadas num curto período de tempo. As fontes de energias renováveis são também designadas de fontes alternativas porque são fontes limpas, inesgotáveis e ambientalmente seguras, emitindo quantidades ténues de *GEE* e outros poluentes quando comparados com os recursos de origem fóssil. O principal benefício dos sistemas de energias renováveis é a diminuição da poluição e degradação ambiental (Demirbas, 2005; Demirbas, 2008).

Na EU – 27 a produção total de energia primária no ano de 2008 é cerca de 843 Mtep que equivale a uma produção de 9801 TWh. A produção de energia primária a partir de fontes renováveis é aproximadamente de 1723 TWh e corresponde a 17,6 % to total produzido em 2008. A Figura 1 – 3.a) mostra a produção de energia primária por tipo de fonte de energia e na Figura 1 – 3.b) é apresentada a produção de energia primária a partir de fontes renováveis.



**Figura 1 – 3. Produção de energia primária na EU – 27 em 2008: a) por tipo de fonte de energia, b) a partir de fontes renováveis. (Fonte: Eurostat)**

Os dados da Figura da esquerda revelam que, na EU – 27, a energia nuclear é a principal fonte de produção de energia primária com 28,7 % seguido do carvão com 21,0 %. A energia nuclear tem dado passos largos neste sentido, uma vez que países como a França, Alemanha e Suécia são grandes impulsionadores deste tipo de fonte de energia. No caso português, o cenário é bastante diferente ao registado na EU – 27 devido ao nosso país não possuir quaisquer recursos de origem fóssil, necessitando de elevados fluxos de importações para fazer face às necessidades energéticas actuais.

A Figura da direita evidencia a produção de energia primária a partir de fontes renováveis na EU – 27 em 2008. Verifica-se que a biomassa apresenta um papel preponderante na produção de energia primária a partir de fontes de energias renováveis com um valor próximo dos 70 %. Outra fonte de energia renovável importante é a energia hídrica que representa 19 % do total produzido na EU – 27 a partir de fontes renováveis. Portugal com uma produção total de energia primária de 4,4 Mtep, contribui com 3 % para a produção total de energia primária a partir de fontes renováveis na EU – 27. Em Portugal, a tendência é semelhante à registada para a EU – 27, sendo que a biomassa apresenta a maior fatia com 71 % seguido das energias hídrica e eólica com 13,2 % e 11,1 %, respectivamente.

A bioenergia é a energia proveniente da biomassa e é definida como toda a matéria de origem biológica. De acordo com o seu estado físico, a bioenergia pode ser classificada em três vertentes principais: biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos. Os biocombustíveis sólidos dizem respeito à biomassa lenhosa, herbácea, florestal e resíduos sólidos biodegradáveis. Os biocombustíveis

líquidos são constituídos principalmente pelo biodiesel, bioetanol e biometanol e por último, o biogás é a principal fonte de energia associada aos biocombustíveis gasosos. A bioenergia é vista como uma das principais opções para mitigar as emissões de *GEE* e substituir os combustíveis fósseis (Netto, 2008; Ferreira *et al.*, 2009).

De um modo geral, existe um interesse crescente na utilização dos biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos para fins energéticos. As principais razões prendem-se com os interesses políticos manifestados, nomeadamente a diminuição da dependência energética do petróleo importado, a criação de emprego e benefícios ambientais, como a redução dos *GEE* e redução das chuvas ácidas (Loo e Koppejan, 2008).

A biomassa é a fonte de energia mais antiga da humanidade e remonta aos tempos da idade média. A sua utilização era quase exclusiva até meados do século XVIII, altura em que se deu a Revolução Industrial. Com esta revolução, houve um decréscimo na sua utilização como fonte energética, substituída pelas novas formas de energia produzidas nessa época. Devido aos vários problemas, já mencionados, que os combustíveis fósseis acarretam, só nas últimas décadas é que voltou a existir um interesse abrupto pela utilização da biomassa como combustível. Este biocombustível sólido é bastante atractivo do ponto de vista energético e encontra-se amplamente distribuído pela natureza, ao contrário dos combustíveis fósseis, e quando produzida por meios sustentáveis não contribui para a acumulação e dispersão do  $CO_2$  na atmosfera.

No presente trabalho de investigação o biocombustível sólido utilizado foi a biomassa florestal mais concretamente a espécie *Ulex Europaeus*, denominada vulgarmente de Tojo. Esta espécie apresenta um potencial energético elevado e ocupa uma grande área do território português e também da Península Ibérica.

### **1.3 ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO**

A ratificação do Protocolo de Quioto pela União Europeia e os seus estados membros, demonstra bem a vontade em combater o problema das alterações climáticas e, particularmente, a redução das emissões de *GEE*. Na EU – 15, a meta para a redução dos *GEE* para o período compreendido entre 2008 – 2012 é de 8 %, relativamente aos níveis do ano de 1990.

Para o caso de Portugal é um pouco mais preocupante. Portugal, a partir do ano de 1990, tem vindo a aumentar gradualmente as emissões de *GEE* e o limite de 27 % de aumento de emissões, imposto pelo Protocolo de Quioto, tem vindo a ser ultrapassado cada vez mais. Segundo os dados estatísticos do Eurostat, observa-se que em 2002 foi o ano de maior incumprimento do limite sendo este valor de 47 % relativamente ao ano base de 1990. No entanto, Portugal tem vindo a exercer

esforços no sentido de inverter esta tendência e no ano de 2008 já se observou valores um pouco abaixo aos registados em 2002, com 32 % de aumento das emissões de *GEE* relativamente ao ano de 1990. A EU – 15 apresenta reduções das emissões de *GEE* na ordem dos 6 % no ano de 2008 e tudo indica que seja atingido o objectivo de reduzir em 8 % imposto pelo Protocolo de Quioto muito antes do ano limite de 2012.

Com o objectivo de promover o aumento da contribuição das fontes de energia renováveis para a produção de electricidade, surge em 2001 a Directiva Europeia 2001/77/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 27 de Setembro. Este documento estabelece um contributo de 12 % do consumo de energia primária em 2010 a partir de fontes de energia renováveis. A Figura 1 – 1 revela que o consumo de energia primária a partir de fontes de energia renováveis na EU – 27, para o ano de 2008, é de 8,4 % do total consumido. A Directiva de 2001 estabelece ainda como principal objectivo atingir os 22,1 % de electricidade produzida a partir de fontes de energia renováveis até 2010.

Para o caso de Portugal, a directiva é transposta para o direito nacional através da Resolução do Conselho de Ministros n.º 169/2005 de 24 de Outubro que veio substituir a anterior Resolução do Conselho de Ministros n.º 63/2003 de 28 de Abril estabelecendo a Estratégia Nacional para a Energia. O valor definido por Portugal para a produção de electricidade com origem em fontes de energia renováveis é de 39 % até ao ano de 2010. A RCM n.º 63/2003 estipulou metas indicativas para a produção de energia eléctrica a partir das mais variadas fontes de energia renováveis. O valor da capacidade instalada em 2001 para a biomassa era de apenas 10 MW, sendo que o valor definido para o ano de 2010 foi de 150 MW. Numa fase posterior e com a publicação do Decreto – Lei n.º 225/2007 de 31 de Maio, que veio concretizar um conjunto de medidas estabelecidas através da RCM n.º 169/2005, fixou metas para a produção de energia eléctrica a partir da biomassa em 250 MW.

Mais recentemente, entrou em vigor a Directiva Europeia 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis e que altera e revoga as anteriores Directivas Europeias 2001/77/CE e 2003/30/CE. Esta nova Directiva comunitária fixa objectivos para uma quota de 20 % do consumo final bruto de energia a partir de fontes de energia renováveis e, também, define um quota de 10 % de energia proveniente de fontes de energia renováveis consumida pelo sector dos Transportes até ao ano de 2020. Segundo este mesmo documento, Portugal apresentou em 2005 uma quota de energia proveniente de fontes de energia renováveis no consumo final bruto de energia de 20,5 %, sendo que o objectivo para o ano de 2020 é de 31 % para a quota de energia a partir de fontes renováveis no consumo final bruto de energia.

A RCM n.º 29/2010 transpõe a Directiva Europeia 2009/28/CE para a ordem jurídica nacional e surgiu com o objectivo de adaptar e actualizar a estratégia definida pela RCM n.º 169/2005 estabelecendo uma nova Estratégia nacional para a Energia com o horizonte de 2020 (*ENE 2020*).

Por último, importa também realçar a importância do Pacote Clima – Energia: “três vintes” até 2020. Este pacote foi aprovado pelo Parlamento Europeu em 17 de Dezembro de 2008 e apresentam alguns objectivos importantes e ambiciosos, nomeadamente, a redução em 20 % das emissões de *GEE* na EU, aumentar o contributo em 20 % no consumo de energia primária a partir de fontes de energia renováveis, aumentar em 20 % a eficiência energética na EU até 2020. O pacote também estabelece uma meta de 10 % do consumo de energia através de fontes de energia renováveis no sector dos Transportes até 2020.

#### **1.4 OBJECTIVOS DO PRESENTE TRABALHO**

O presente trabalho de investigação enquadra-se nas actividades de investigação em curso no âmbito do projecto “Caracterização da biomassa de arbustos da floresta (mato) e processamento para a preparação de um combustível sólido (ProForShrub)”. Este trabalho tem como principal objectivo a análise do processo de lixiviação na composição do efluente gasoso e da cinza da grelha resultantes da combustão da biomassa (arbustos da floresta) em fogões domésticos, no entanto, para a concretização deste são definidos alguns objectivos mais específicos, nomeadamente:

- i. Efectuar a recolha de amostras combinadas de biomassa de uma determinada área florestal a designar posteriormente;
- ii. Executar a separação da biomassa em duas fracções distintas de acordo com o seu diâmetro;
- iii. Avaliar o processo de secagem nas características da biomassa florestal;
- iv. Efectuar a caracterização da biomassa florestal;
- v. Realizar ensaios de lixiviação da biomassa com água destilada;
- vi. Avaliar o efeito do tratamento por lixiviação nas características da biomassa e da água de lixiviação;
- vii. Realizar ensaios de combustão da biomassa original e sujeita a lixiviação;
- viii. Efectuar a caracterização do efluente gasoso e da cinza da grelha resultantes do processo de combustão da biomassa.





## **2 ESTADO DA ARTE (REVISÃO DA LITERATURA)**

A biomassa florestal apresenta várias vantagens relativamente à sua utilização como biocombustível sólido. Este é um recurso renovável de grande interesse estratégico a nível nacional e que se encontra em franco desenvolvimento no nosso país.

Na presente secção é apresentada uma revisão bibliográfica sobre alguns assuntos que maiores importâncias apresentam para uma melhor percepção e compreensão do presente trabalho de investigação. Primeiramente, é exposta toda a informação considerada relevante sobre o recurso “biomassa” e a espécie utilizada no presente trabalho. Numa segunda fase, é discutido um assunto particularmente importante relativo à etapa de preparação e pré-tratamento deste biocombustível com vista à melhoria das suas qualidades. Por último, é debatida informação sobre o processo de combustão e as principais dificuldades que esta tecnologia apresenta.

### **2.1 A BIOMASSA**

#### *2.1.1 A BIOMASSA COMO RECURSO RENOVÁVEL*

Segundo a Directiva Europeia 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril, a biomassa é definida como “a fracção biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”.

McKendry (2002) e Demirbas (2008) definem a biomassa como a matéria orgânica que absorve a luz solar e converte-a, pelo processo de fotossíntese, em energia química sob a forma de compostos químicos sintetizados. Essa energia é armazenada nas ligações dos componentes estruturais das plantas. Portanto, a biomassa é o nome dado a toda a matéria viva na Terra.

A biomassa pode ser dividida em dois grandes grupos. A biomassa lenhosa resultante dos processos florestais convencionais ou a biomassa proveniente dos agroresíduos resultante dos subprodutos da agricultura e/ou de processos agro-industriais (Arvelakis *et al.*, 2002).

No presente trabalho de investigação, o objecto de estudo incide na biomassa florestal. Esta é definida como a fracção biodegradável dos produtos e desperdícios da actividade florestal. Inclui o material resultante das operações de gestão, de condução e da exploração dos povoamentos

florestais, ou seja, ramos, bichadas, cepos ou troncos, folhas, raízes, cascas, entre outros (DGRF, 2006). Na Figura 2 – 1 é apresentada a distribuição da biomassa numa árvore.

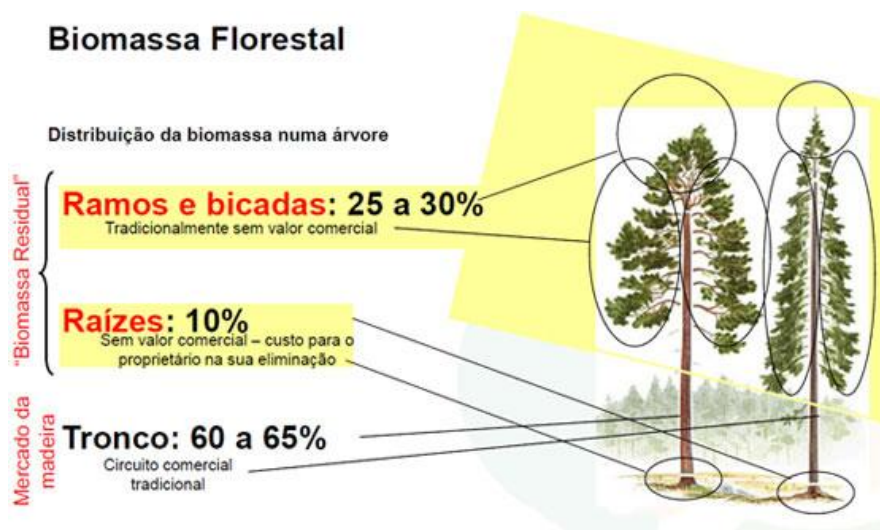


Figura 2 – 1. Distribuição de percentagens de utilização da biomassa numa árvore.

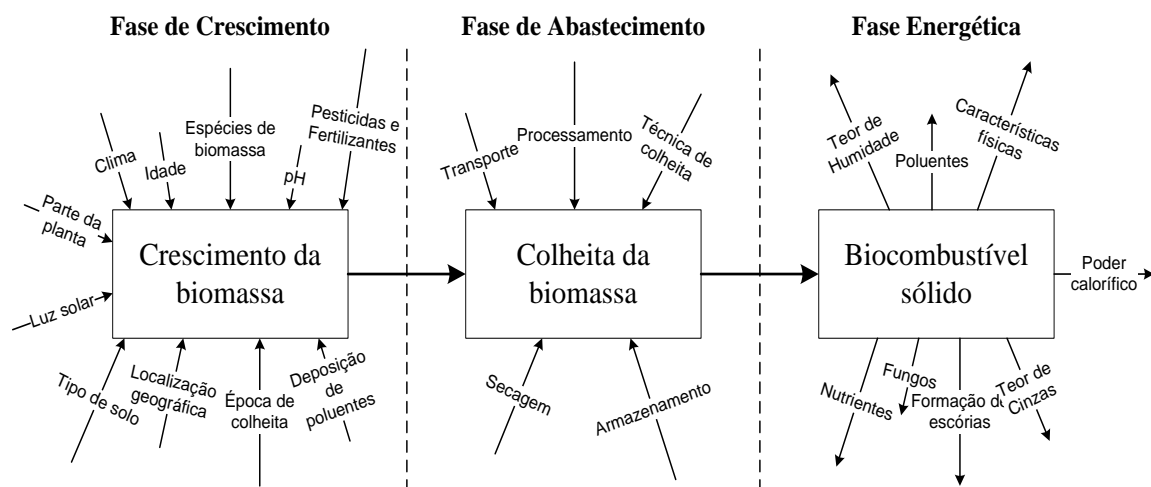
Os biocombustíveis sólidos, como a biomassa florestal, tem recebido uma particular atenção porque são uma forma de energia renovável com baixos teores de cinzas e enxofre (menos 90 %), resultando numa menor emissão de  $SO_2$  quando comparado com os combustíveis fósseis, como o carvão. Estes podem contribuir significativamente para a redução das emissões de  $GEE$  e para o aumento da independência energética dos países (Demirbas, 2001; Arvelakis *et al.*, 2002). Uma grande vantagem deste recurso renovável prende-se com o facto de ser considerado como um processo de conversão neutro em  $CO_2$ . Isto é, o  $CO_2$  que é libertado durante o processo de combustão da biomassa é absorvido pelas plantas, através da fotossíntese, durante o seu crescimento, resultando num balanço global neutro em carbono (Demirbas, 2001; Mckendry, 2002; Vassilev *et al.*, 2010).

Outras vantagens estão associadas a este tipo de recurso. O baixo custo de aquisição e produção em comparação com os combustíveis fósseis e a diminuição do risco de incêndios no nosso país são duas vantagens importantes que este recurso pode acarretar.

### 2.1.2 COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DA BIOMASSA

Devido à enorme diversidade de fontes de biomassa, a sua composição é altamente variável o que torna difícil a sua caracterização como um todo. As características da biomassa têm sido cada vez mais objecto de estudo com o intuito de desenvolver novas tecnologias e proporcionar uma melhoria na qualidade da biomassa como um biocombustível sólido. São vários os factores que

influenciam a composição da biomassa, desde da fase do crescimento da biomassa, passando pela fase da colheita e do transporte e terminando na fase energética (v. Figura 2 – 2).



**Figura 2 – 2. Factores que influenciam a qualidade do biocombustível sólido. (Adaptado de Loo e Koppejan, 2008)**

Eventuais melhorias nos processos de combustão estão muito dependentes da qualidade final do biocombustível sólido utilizado. Assim, é de extrema importância a melhoria das qualidades da biomassa com vista à minimização dos custos de operação e manutenção de uma central (Loo e Koppejan, 2008).

A biomassa florestal possui importantes características químicas e físicas cujo seu conhecimento são de extrema importância para uma melhor caracterização do biocombustível sólido a usar. A biomassa florestal é constituída essencialmente por celulose, hemicelulose e lenhina. Outros componentes como lípidos, proteínas, extractivos, amido, açúcares simples, água, entre outros, encontram-se presentes em menores quantidades. A concentração de cada composto estrutural presente na biomassa depende da espécie de planta, do tipo de tecido, etapa e condições de crescimento (Jenkins *et al.*, 1998; Mckendry, 2002; Demirbas, 2008).

A celulose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> é um hidrato de carbono, constituída por uma longa cadeia linear de um só monómero, cuja estrutura é formada por ligações  $\beta$  – (1,4) – glicosídicas. A celulose é insolúvel na maioria dos solventes e possui uma estrutura difícil de quebrar através da hidrólise. Esta é o principal constituinte da biomassa florestal com cerca de 40 a 50 % do seu peso seco. O segundo maior componente químico é a hemicelulose. Esta é uma mistura de polissacarídeos de composição heterogénea e que difere da celulose porque é constituída, não só por glicose, mas também por monossacarídeos de 5 ou 6 átomos de carbono como as pentoses e hexoses. As hemiceluloses apresentam uma cadeia linear mais curta e uma estrutura mais ramificada que a celulose. Devido à sua estrutura amorfa, as hemiceluloses são mais solúveis em água e, como tal, são mais facilmente

hidrolisáveis que a celulose. Este constituinte da biomassa representa cerca de 20 a 40 % do seu peso seco (Jenkins *et al.*, 1998; Mckendry, 2002; Demirbas, 2008).

Por último, a lenhina ( $C_{20}H_{19}O_{14}N_2$ ) é um polímero complexo e irregular de alto peso molecular que contém grupos aromáticos e uma estrutura amorfa. É um polímero fenólico com unidades de fenilpropano. Este composto é parte integrante da parede celular das plantas e apresenta como principal característica o facto de ser hidrofóbica, permitindo efectuar o transporte da água de uma forma eficiente pelos sistemas vasculares da planta desde da raiz até às folhas. Esta confere ainda rigidez à parede celular fornecendo resistência estrutural e possibilitando a sua protecção de ataques externos aos tecidos vegetais da planta. A lenhina representa cerca de 10 a 30 % do seu peso seco e é uma fibra vegetal de difícil degradação (Jenkins *et al.*, 1998; Mckendry, 2002; Demirbas, 2008).

Quanto à presença dos elementos nos biocombustíveis sólidos, estes apresentam concentrações variadas dependendo da sua origem e do tipo de biomassa (Oberberger *et al.*, 2006). A biomassa florestal é constituída, essencialmente, por Carbono, Oxigénio e Hidrogénio com valores na gama dos 30 – 60 [% bs], 30 – 40 [% bs] e 5 – 6 [% bs], respectivamente. Elementos como o Azoto, Enxofre e Cloro também se encontram presentes na biomassa, mas em quantidades muito reduzidas (inferiores a 1 %), sendo estes responsáveis pela emissão de poluentes gasosos e tóxicos em quantidades significativas (Jenkins *et al.*, 1998). Em comparação com combustíveis fósseis, a biomassa florestal apresenta quantidades superiores de oxigénio e teores de carbono muito inferiores levando a uma diminuição do poder calorífico da biomassa (Demirbas, 2004).

A informação relativa às características físicas (ou macroscópicas) da biomassa florestal é de extrema importância uma vez que permite efectuar um correcto dimensionamento associado ao sistema de combustão a usar, bem como tornar as actividades associadas à logística, à concepção e operação e à manutenção mais eficientes (Werther *et al.*, 2000; Silva, 2009). As propriedades de interesse são o teor de humidade, o teor de cinzas, teores de matéria volátil e carbono fixo, o poder calorífico e os teores dos elementos alcalinos. O conhecimento destas propriedades permite controlar todos os aspectos relacionados com o processo de combustão para obtenção de energia.

O teor de humidade é dos parâmetros mais críticos e de maior importância para os sistemas de combustão a biomassa. A humidade é largamente influenciada pelo tipo de biomassa e pelo armazenamento que se dá a esta. A humidade pode variar desde 40 a 70 % do seu peso. Quanto maior for o teor de humidade na biomassa florestal, maior será o tempo de residência na câmara de combustão, diminuindo o poder calorífico da biomassa e a própria temperatura de combustão levando à diminuição da eficiência do processo (Oberberger e Thek, 2004; Demirbas, 2008; Loo e Koppejan, 2008).

Os teores de matéria volátil e de carbono fixo são outros dois parâmetros importantes e que permitem averiguar sobre a qualidade da biomassa florestal. A quantidade destes dois parâmetros influencia o comportamento dos sistemas de combustão, fornecendo informação relativa à facilidade com que é inflamada (Mckendry, 2002). Quando comparada com combustíveis fósseis, a biomassa possui maior teor de voláteis e um teor de carbono fixo menor, o que faz da biomassa um biocombustível muito reactivo mesmo a baixas temperaturas. A libertação dos voláteis ocorre, sobretudo durante a fase de desvolatilização através de reacções homogéneas, enquanto o restante ocorre na fase do carbonizado sofrendo reacções heterogéneas (Werther *et al.*, 2000; Loo e Koppejan, 2008; Khan *et al.*, 2009).

O teor de cinzas é um parâmetro extremamente complexo. As cinzas provenientes dos sistemas de combustão a biomassa são, essencialmente, compostos inorgânicos constituídos por materiais cristalinos, semi-cristalinos e amorfos. As cinzas possuem, ainda, uma pequena percentagem de material orgânico resultante da combustão incompleta, na qual é denominado de carbonizado. O material inorgânico pode ser dividido em duas fracções, onde uma fracção inorgânica é inerente ao próprio biocombustível sólido e a outra fracção inorgânica é adicionada à biomassa através das etapas de processamento. A cinza formada encontra-se, sobretudo, na forma de óxidos onde os mais abundantes são,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  e  $SiO_2$  (Jenkins *et al.*, 1998; Khan *et al.*, 2009; Vassilev *et al.*, 2010).

A presença de cinzas acarreta vários problemas nos sistemas de combustão. Um problema peculiar associado à sua produção está relacionado com a diminuição da temperatura de fusão das cinzas. Este problema deve-se aos elevados conteúdos de óxidos de potássio ( $K_2O$ ) e de sílica ( $SiO_2$ ) presentes nas cinzas da biomassa (Werther *et al.*, 2000). Apesar de uma grande percentagem destes compostos serem libertados durante a pirólise, verifica-se que a fracção que fica retida no carbonizado conduz a graves problemas operacionais como a formação de escórias e depósitos, incrustações nas tubagens e permutadores de calor, corrosão das fornalhas, emissões de poluentes tóxicos, entre outros (Khan *et al.*, 2009). Quanto maior o teor em cinzas de um determinado biocombustível sólido, menor será a energia disponível desse combustível e, além disso, levará a um aumento dos custos de operação, uma vez que se torna necessário implementar um sistema de despoeiramento eficiente para o tratamento do efluente gasoso (poeiras) (Mckendry, 2002; Khan *et al.*, 2009).

### 2.1.3 A ESPÉCIE EM ESTUDO

Uma rigorosa selecção das espécies de biomassa a utilizar é um dos factores mais importantes para a determinação das propriedades do biocombustível sólido (Loo e Koppejan, 2008).

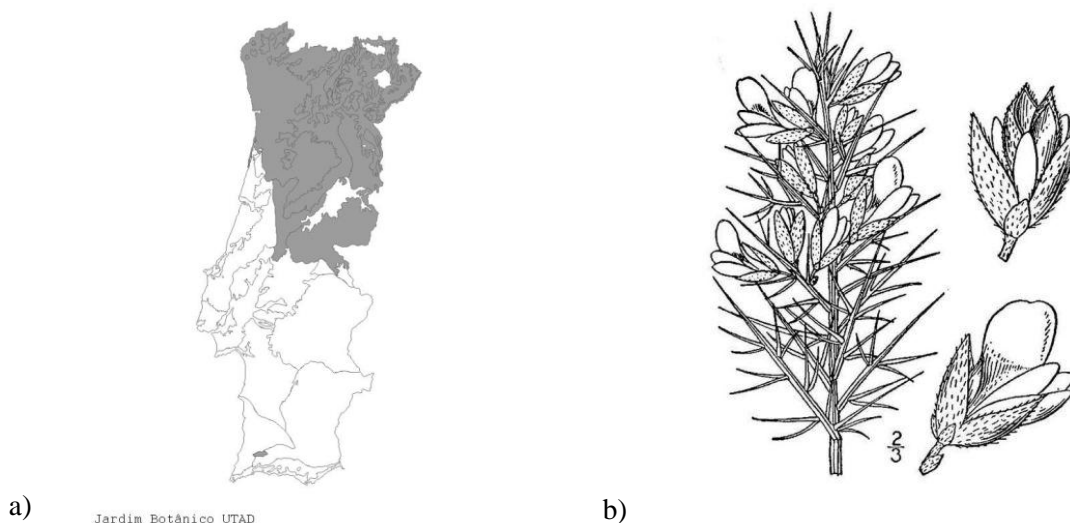
Portugal continental apresenta uma área florestal próxima dos 3,4 Mha, o que equivale a cerca de 38 % do território nacional. Por outro lado, a biomassa arbustiva (mato) apresenta uma área próxima dos 1,9 Mha (Silva, 2009). Não existe uma definição concreta para a biomassa arbustiva, no entanto, estas espécies de arbustos que se designam normalmente por “mato” são caracterizadas como plantas perenes e lenhosas e de grande ramificação a partir do solo, cuja altura não ultrapassa os 5 ou 6 metros, possuindo um menor porte em relação às árvores (Oliveira, 2008; Silva, 2009).

No sul da Europa, mais concretamente na Península Ibérica podem ser encontradas várias espécies de biomassa arbustiva. As espécies mais comuns são:

- i. O Tojo, onde se faz representar pelas espécies *Ulex Europaeus*, *Ulex Micranthus* e *Ulex Minor*, pertencentes à família das *Fabaceae* ou também conhecida como *Leguminosae* (Leguminosas);
- ii. Também pertencentes à família das *Fabaceae*, a Carqueja e a Giesta. A primeira tem como nome científico *Pterospartum tridentatum* e a segunda faz-se representar pelos géneros *Cistus* e *Genista*;
- iii. A Urze, pertencente à família das *Ericaceae* (espécies pertencentes aos géneros *Erica* e *Calluna*);
- iv. A Esteva e a Silva, que pertencem às famílias das *Cistaceae* e *Rosaceae*, respectivamente. A primeira é representada pela espécie *Cistus ladanifer* e a segunda pelo género *Rubus* (Oliveira, 2007; Oliveira, 2008; Silva, 2009).

Nunez-Regueira *et al.* (2004) afirma que espécies como *Ulex Europaeus* (Tojos) e *Sarothamnus scoparius* (Giestas) ocupam uma vasta área do território na costa atlântica (Noroeste da Península Ibérica). Estas duas espécies juntamente com espécies pertencentes ao género *Erica* (mais para o interior) ocupam uma área próxima dos 0,8 Mha.

Em Portugal Continental, as espécies mais abundantes são a Urze (*Erica arborea*) onde se pode encontrar em quase todo o território nacional e o Tojo (*Ulex Europaeus*) onde é mais abundante na zona do litoral norte e centro do país (v. Figura 2 – 3). Esta segunda foi a espécie utilizada no presente trabalho de investigação.



**Figura 2 – 3. Espécie *Ulex Europaeus*: a) Distribuição geográfica em Portugal, b) estrutura típica da planta.**

Esta espécie é uma planta arbustiva com ramos espessos, bastante espinhosa e a sua flor apresenta uma coloração amarela (v. Figura 2 – 3.b)). O Tojo possui uma altura típica entre 1 a 3 metros e pertence à família das leguminosas, característica esta que lhe permite fixar em ambientes e solos com alguma carência em nutrientes. Portanto, esta espécie é bastante resistente e de certa forma flexível, estabelecendo-se em locais degradados e agressivos tipo matos, matagais e terrenos incultos (Oliveira, 2007; Silva, 2009). É uma espécie bastante frequente das matas portuguesas (v. Figura 2 – 3.a)).

O poder calorífico desta espécie foi estudado, por Nunez-Regueira *et al.* (2004), para diferentes épocas do ano e revelou-se praticamente inalterável ao longo do ano. Este parâmetro permite afirmar que esta espécie é bastante atractiva sob o ponto de vista energético pois possui um poder calorífico relativamente elevado e estável ao longo dos meses. Como não poderia deixar de ser, a secagem deste material leva a uma melhoria das qualidades da biomassa como biocombustível.

Sendo o nosso país bastante devastado pelos incêndios florestais, todos os anos nas épocas de verão, conclui-se que uma correcta e eficiente limpeza desta espécie, que é muito frequente nas matas portuguesas, levaria a um aproveitamento da biomassa florestal para a valorização energética e consequentemente poderia conduzir a uma mitigação dos riscos de incêndios florestais.

## 2.2 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

A etapa do pré-tratamento da biomassa florestal é das mais importantes ao nível do aproveitamento da biomassa para posterior valorização energética. Esta etapa tem como principal objectivo

melhorar as características da biomassa fazendo com que a sua qualidade aumente e inclui um conjunto de fases necessárias para a produção de um biocombustível sólido homogéneo e adequado ao sistema de produção de energia. Esta etapa destina-se:

- i. Reduzir os custos de investimento, de operação e de manutenção, bem como as despesas com o pessoal, utilizando um biocombustível adequado ao funcionamento de um sistema automático de alimentação;
- ii. Reduzir os custos associados ao transporte, armazenamento e processamento, aumentando a densidade da biomassa florestal;
- iii. Reduzir as impurezas e partículas (por exemplo, pedras, areia, vidros, plásticos, entre outros) contidas no biocombustível aumentando a sua qualidade;
- iv. Melhorar a eficiência de conversão e reduzir os problemas técnicos causados nas centrais a biomassa;
- v. Reduzir os impactes ambientais resultantes do aproveitamento energético (Loo e Koppejan, 2008; Silva, 2009).

#### 2.2.1 *PROCESSAMENTO, ARMAZENAMENTO E SECAGEM*

As operações de logística englobam um conjunto de operações, nomeadamente, a colheita, o transporte (primário e secundário) e toda a fase de pré-tratamento (secagem, armazenamento, entre outros). Antes de se proceder ao processamento da biomassa florestal, esta é transportada desde do local de corte até ao carregadouro por intermédio de camiões, tractores ou “*forwarders*”. Este transporte é denominado de Transporte primário (Netto, 2008; Silva, 2009).

Devido ao carácter heterogéneo da biomassa florestal, o processamento é uma etapa indispensável e que corresponde à transformação física do biocombustível com objectivo de facilitar o seu manuseamento e posterior armazenamento. A trituração e o enfardamento da biomassa florestal são dois processos importantes da etapa de processamento. A trituração é um processo que consiste na redução do tamanho das partículas da biomassa florestal e que se designa de estilha. Esta, tem como grande vantagem permitir a transformação da biomassa num biocombustível mais homogéneo. Relativamente ao enfardamento, é um processo em que a biomassa florestal é compactada e cortada em fardos. Este processo para além de aumentar a densidade da biomassa florestal, permite otimizar as etapas do transporte e do armazenamento (Netto, 2008; Silva, 2009). Loo e Koppejan (2008) referem nos seus estudos, que o transporte da biomassa florestal



devidamente enfardado poderá reduzir em 50 % os custos associados a este processo. Estes autores citam, ainda, que o material enfardado tem menos tendência para a degradação biológica em comparação com o material solto e possuem uma menor sensibilidade à humidade o que torna este processo muito atractivo.

Tem sido demonstrado ao longo dos anos, que um processamento adequado do material de biomassa florestal aumenta significativamente as qualidades do biocombustível sólido. A trituração da biomassa florestal é uma técnica bastante recomendado pelos especialistas da área e a eliminação de metais ferrosos e não-ferrosos é uma vantagem que conduz à valorização da biomassa como biocombustível. Outra vantagem associada a este tipo de processamento, é a redução importante dos custos associados ao descarte das cinzas provenientes da combustão. A combustão destes biocombustíveis sujeitos ao pré-tratamento leva à produção de menores quantidades de cinzas aquando da sua conversão térmica e por conseguinte, reduz consideravelmente os problemas de corrosão e formação de depósitos durante a combustão (Loo e Koppejan, 2008).

Por sua vez, após esta primeira etapa de transformação física, a biomassa florestal é transportada do carregadouro até à instalação de produção de energia onde a biomassa é sujeita ao processo de conversão termoquímica. Este transporte é chamado de Transporte secundário (Netto, 2008).

O teor de humidade dos combustíveis de biomassa apresenta variações muito grandes, dependendo do tipo de biomassa, o tempo de colheita, a forma como é efectuado o pré-tratamento, bem como o método e o tempo de armazenamento (Loo e Koppejan, 2008). O teor de humidade da biomassa florestal é o principal factor para a avaliação da qualidade da biomassa como biocombustível. Devido ao elevado conteúdo em água presentes na biomassa florestal, a secagem (natural ou forçada) torna-se uma operação de pré-tratamento imprescindível para a melhoria da qualidade da biomassa como biocombustível sólido. São várias as razões que levam a efectuar o processo de secagem da biomassa:

- i. O poder calorífico (disponibilidade energética) de um biocombustível depende muito do teor de humidade, portanto, uma diminuição do conteúdo em água levará a um aumento da eficiência de conversão termoquímica;
- ii. O teor de humidade deve ser reduzido e o mais constante possível, levando assim a uma optimização do processo de combustão (baixas emissões de poluentes, diminuição de problemas técnicos e menor dispêndio de energia);

- iii. O armazenamento de combustíveis de biomassa florestal com elevado teor de humidade, poderá levar à proliferação de fungos devido à maior taxa de degradação biológica a que o biocombustível fica sujeito;
- iv. A secagem da biomassa leva a uma diminuição acentuada dos custos totais relativos aos processos de pré-tratamento (Loo e Koppejan, 2008).

A secagem ao natural é mais usada que a secagem forçada. Esta técnica apresenta-se muito atractiva, na medida em que uma secagem ao ar livre, no verão, poderá reduzir o teor de humidade em cerca de 30 a 50 [% *btq*], no entanto, esta apresenta uma desvantagem importante pois é bastante influenciada pelas condições climáticas. A secagem forçada também poderá ser uma técnica economicamente eficiente desde que uma fonte de calor esteja disponível para efectuar a secagem com o ar pré-aquecido. Aproveitar a energia solar ou o calor provenientes dos gases de combustão poderão ser duas formas viáveis de aproveitamento do calor gerado para os fins de secagem (Loo e Koppejan, 2008).

O armazenamento da biomassa florestal deverá ser tido em conta, uma vez que poderão ocorrer contaminações com areias ou pedras devido à sua exposição. Outras condicionantes poderão surgir, nomeadamente, a auto-combustão do material devido a compactação sofrida que leva ao fraco arejamento nas zonas mais intermédias. Por outro lado, poderá ocorrer problemas devido à exposição do material às chuvas levando ao aumento da humidade ou, então, problemas relacionados com a lixiviação (Loo e Koppejan, 2008).

### 2.2.2 *PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO*

O processo de lixiviação é um pré-tratamento que tem desencadeado um crescente interesse nos últimos anos devido à influência que tem sido demonstrada para uma melhoria da qualidade do biocombustível sólido. Estudos publicados, nos últimos anos, por Jenkins *et al.* (1996), Turn *et al.* (1997), Dayton *et al.* (1999), Bakker *et al.* (2002), Davidsson *et al.* (2002), Bakker e Jenkins (2003), Jenkins *et al.* (2003) são a prova disso mesmo.

O processo de lixiviação é um mecanismo complexo em que a fase sólida (biomassa florestal) se relaciona com a fase líquida (água de lixiviação). A biomassa florestal apresenta na sua constituição elevadas quantidades de elementos alcalinos e cloretos, sendo que cada um apresenta solubilidades diferentes. Portanto, a passagem de um determinado elemento para a água de lixiviação depende, não só das quantidades em que este se encontra presente na biomassa, mas também principalmente da própria solubilidade manifestada pelo elemento.

A lixiviação pode ser executada, sobretudo, de duas formas distintas. A lixiviação pode ocorrer no próprio local de colheita e recolha da biomassa florestal, por acção da chuva e sujeita às condições meteorológicas adversas. Esta é chamada de lixiviação ao natural. Por outro lado, a lixiviação pode ser efectuada no carregadouro ou na própria instalação industrial, sob condições rigorosamente controladas e na qual se denomina de lixiviação industrial, controlada ou artificial.

No primeiro processo de lixiviação ao natural, como próprio nome indica, a biomassa florestal é exposta naturalmente à acção das chuvas e recolhida depois de seca ao ar. Esta técnica, embora seja bastante mais simples e de baixo custo relativamente à industrial, não é possível controlar todo o processo. É uma técnica bastante imprevisível estando sujeita às condições meteorológicas do próprio local. Esta necessita de um tempo de operação relativamente elevado para que a acção das chuvas se façam sentir, não podendo ser manuseada durante esse mesmo período de tempo. Durante esse tempo, o biocombustível está sujeito a possíveis contaminações do solo, poderá ocorrer perda de matéria orgânica através da sua decomposição e consequente diminuição da sua qualidade como biocombustível (Bakker e Jenkins, 2003; Jenkins *et al.*, 2003).

Alternativamente, pode ser efectuada uma lixiviação controlada na própria unidade industrial. Esta técnica não apresenta os riscos da lixiviação ao natural, sendo produzido um biocombustível sólido de maior qualidade. No entanto, este processo apresenta algumas desvantagens, nomeadamente, os grandes volumes de água necessários para efectuar a lixiviação, a dificuldade na realização da lavagem do material, a dificuldade na secagem da biomassa e consequente aumento dos custos devido à grande quantidade de água presente no biocombustível e a produção de um efluente líquido resultante da própria lixiviação da biomassa. Ao nível industrial, a água de lixiviação produzida deverá ser encaminhada para uma estação de tratamento de águas residuais, implicando um aumento dos custos associados ao elevado consumo de água e ao seu tratamento. Portanto, uma forma de minimizar esses custos poderá ser através da colocação da água de lixiviação na terra tendo em vista a reintrodução dos nutrientes no seu ciclo natural permitindo a sua reciclagem ou, por outro lado, efectuar uma correcta recirculação do lixiviado para a lavagem da biomassa.

Um dos parâmetros mais utilizados para avaliar a qualidade da biomassa como um biocombustível sólido é a composição química apresentada por esta matéria-prima, nomeadamente, a presença de compostos alcalinos e cloretos que influenciam negativamente o comportamento dos sistemas de combustão (Oliveira, 2008). A combustão da biomassa florestal, apesar dos vários benefícios que pode trazer, apresenta ainda inúmeras dificuldades técnicas associadas à sua conversão (Jenkins *et al.*, 1996; Dayton *et al.*, 1999). Problemas relacionados com as cinzas como, a corrosão, as incrustações nas tubagens e permutadores, formação de escórias e depósitos, diminuição da temperatura de fusão das cinzas, emissões tóxicas e gases ácidos, entre outros, são algumas dessas

dificuldades técnicas que ainda hoje persistem e que estão relacionadas com a presença de compostos alcalinos nos combustíveis de biomassa. Todos estes problemas levam a um aumento dos custos de operação e de manutenção e reduzem a eficiência de conversão nas unidades de produção de energia (Jenkins *et al.*, 1996; Turn *et al.*, 1997; Bakker *et al.*, 2002; Bakker e Jenkins, 2003).

Os combustíveis de biomassa contêm grandes quantidades de elementos inorgânicos, tais como, metais alcalinos (*K* e *Na*) e metais alcalino-terrosos (*Ca* e *Mg*), cloretos, sílica e enxofre. Todos estes elementos existem naturalmente na biomassa (em menores quantidades, o *Ca* e o *Mg*) e desempenham funções importantes no seu crescimento e metabolismo (Jenkins *et al.*, 1996; Turn *et al.*, 1997; Arvelakis *et al.*, 2001).

Os elementos principais da biomassa são o Potássio e os Cloretos. Metais alcalinos, em especial o *K*, estão presentes em grandes quantidades nas cinzas de biomassa sob formas muito reactivas com alta pressão de vapor, como por exemplo, sais inorgânicos (*KCl*), metais orgânicos ligados a grupos carboxílicos ou hidróxidos (Arvelakis *et al.*, 2001). Este, juntamente com o *Na*, é responsável pela diminuição da temperatura de fusão das cinzas (Oberberger *et al.*, 1997; Jenkins *et al.*, 2003; Loo e Koppejan, 2008) e contribui para a inibição da redução catalítica das emissões de  $NO_x$ . O *K* e o *Na* são libertados durante o processo de combustão e em combinação com o *Cl*, formam cloretos alcalinos (*KCl* e *NaCl*) que condensam e reagem com os gases de combustão para formar sulfatos, libertando o *Cl* (Loo e Koppejan, 2008). Por sua vez, os cloretos inibem o processo de combustão, aceleram a libertação de compostos alcalinos durante a fase de desvolatilização, favorecem a formação de gases ácidos e emissões tóxicas e são responsáveis pelos fenómenos de corrosão (Arvelakis *et al.*, 2001; Jenkins *et al.*, 2003). O *Cl* é libertado quase na sua totalidade durante a combustão, formando compostos de *HCl*, *Cl<sub>2</sub>* e cloretos alcalinos (Loo e Koppejan, 2008).

Assim, estudos realizados nos últimos anos têm demonstrado que a lixiviação da biomassa, por ser relativamente simples e de baixos custos, tem-se revelado uma técnica bastante atractiva uma vez que reduz significativamente os problemas relativos à corrosão e formação de depósitos. Estima-se que sejam removidas quantidades, típicas, de potássio e de cloretos na ordem dos 80 e 90 %, respectivamente. Outros elementos podem ser removidos em quantidades significativas (Jenkins *et al.*, 1996; Dayton *et al.*, 1999; Bakker *et al.*, 2002; Jenkins *et al.*, 2003).

A remoção de grandes quantidades de elementos alcalinos e cloretos, por lixiviação, proporcionam uma melhoria da eficiência nos sistemas de combustão da biomassa reduzindo, por um lado, o teor de cinzas e por outro, a libertação de vapores alcalinos durante a fase de desvolatilização (Dayton *et al.*, 1999; Davidsson *et al.*, 2002).

### 2.3 TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA

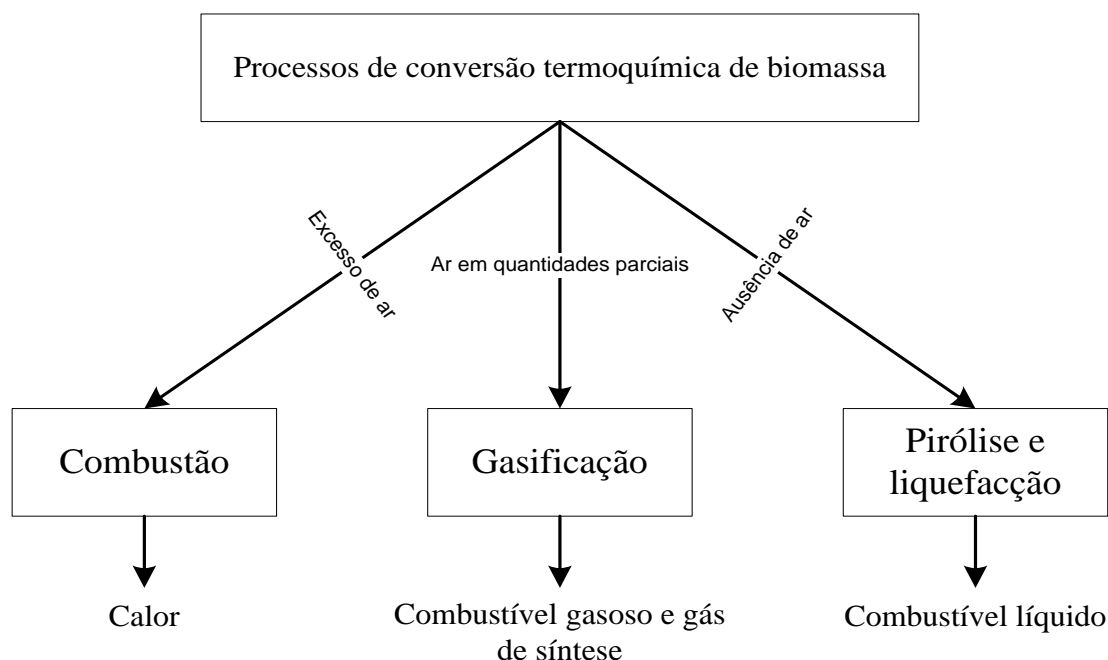
Actualmente, existe uma grande variedade de processos destinados à preparação e conversão dos diferentes recursos de biomassa. Processos de conversão termoquímicos, bioquímicos, biológicos e processos físicos podem ser utilizados para converter a biomassa em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos (Araújo, 2008; Demirbas, 2008).

Demirbas (2004) refere no seu artigo algumas das tecnologias mais utilizadas e de maior propensão num futuro próximo:

- i. Carbonização de biomassa lenhosa em carvão vegetal;
- ii. Gasificação da biomassa para obtenção de produtos gasosos;
- iii. Pirólise de biomassa e resíduos sólidos para obtenção de produtos sólidos, líquidos e gasosos;
- iv. Extracção de fluidos e liquefacção da biomassa para obtenção de produtos líquidos;
- v. Hidrólise de biomassa para obtenção de açúcares e etanol;
- vi. Digestão anaeróbia para obtenção de produtos gasosos;
- vii. Produção de electricidade através da combustão directa ou gasificação e pirólise de biomassa;
- viii. Co-combustão de biomassa com carvão;
- ix. Conversão biológica de biomassa e resíduos;
- x. Densificação de biomassa (briquetes e *pellets*);
- xi. Biomassa lenhosa para aplicações domésticas;
- xii. Conversão de biomassa para obtenção de um óleo resultante da pirólise;
- xiii. Conversão de biomassa para obtenção de metanol e etanol para motores de combustão interna.

De entre as várias tecnologias existentes, os processos de conversão termoquímica são, de longe, os mais utilizados para a valorização da biomassa florestal. As tecnologias de conversão termoquímica permitem transformar a energia química presente na biomassa em energia térmica, eléctrica ou mecânica. Assim, os processos mais utilizados e de maior progressão são a pirólise, a

gasificação e a combustão, sendo este último o mais comum na indústria de produção de energia. Na Figura 2 – 4 encontram-se descritos os principais processos de conversão termoquímica.



**Figura 2 – 4. Processos de conversão termoquímica de biomassa.**

### 2.3.1 PRINCÍPIOS BÁSICOS DA COMBUSTÃO DA BIOMASSA

A combustão da biomassa é um processo convencional e bastante usado na actividade industrial. Esta tecnologia é caracterizada pela queima da biomassa a altas temperaturas, na presença de um agente oxidante em excesso (ar ou oxigénio) com o objectivo de garantir condições óptimas para uma combustão completa do biocombustível utilizado (Silva, 2009). Em condições ideais, a combustão representa uma oxidação completa da parte orgânica do biocombustível sólido em gases como  $CO_2$  e  $H_2O$  (Oberberger *et al.*, 2006). No entanto, na prática não se verifica essas condições ideais, resultando, na maioria dos casos, produtos inqueimados devido ao processo de combustão incompleto.

O processo de combustão da biomassa envolve uma série de acontecimentos físicos e químicos de elevada complexidade. Para um bom dimensionamento e controlo de todo o processo, é necessário o conhecimento das propriedades do biocombustível sólido a utilizar bem como as condições em que essas propriedades poderão influenciar o comportamento do próprio processo de combustão da biomassa (Jenkins *et al.*, 1998; Loo e Koppejan, 2008). A combustão da biomassa pode ser entendida e representada através da seguinte reacção:

$$\begin{aligned}
C_{x_1}H_{x_2}O_{x_3}N_{x_4}S_{x_5}Cl_{x_6}\dots + n_1H_2O + n_2(1+z)\left(O_2 + \frac{79}{21}N_2\right) = \\
= n_3CO_2 + n_4H_2O + n_5O_2 + n_6N_2 + n_7CO + n_8H_2 + n_9CH_4 \\
+ n_{10}NO + n_{11}NO_2 + n_{12}SO_2 + n_{13}HCl + \dots
\end{aligned}$$

**Equação n.º2.1**

De salientar que o primeiro termo dos reagentes se refere à composição da biomassa e que se encontra bastante simplificada, sendo representada apenas pelos compostos em maiores quantidades. No segundo termo dos reagentes é expresso o teor de humidade do biocombustível sólido e o terceiro termo é referente ao ar de combustão. Este último é representado, apenas, por uma mistura binária dos compostos maioritários na atmosfera com proporções de 21 % e 79 % para o  $O_2$  e  $N_2$ , respectivamente. Outros compostos presentes na atmosfera como o  $CO_2$  e o vapor de água são desprezados, uma vez que as suas quantidades são insignificantes. O parâmetro  $z$  [%] diz respeito ao excesso de ar necessário para efectuar uma combustão completa do biocombustível.

O mecanismo é complexo e produz vários tipos de compostos resultantes da combustão de biomassa. Os produtos principais são o  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  e  $N_2$ , havendo produção de outros compostos em menores quantidades como o  $CO$ ,  $H_2$ , metano, óxidos de azoto e enxofre, entre outros. Produtos como o  $HCl$  são emitidos devido à presença de compostos alcalinos em grandes quantidades na biomassa (Jenkins *et al.*, 1998).

O próprio processo de combustão ocorre de uma forma sequencial através de um conjunto de reacções enquadradas nas seguintes fases: secagem, pirólise, gasificação (produtos gasosos) e por último, a combustão (carbonizado). Iniciando o processo de combustão, a biomassa começa por perder o seu teor de humidade, sendo que esta fase ocorre a uma temperatura próxima dos 100°C. Nesta fase, dependendo do teor de humidade da biomassa, a câmara de combustão apresenta uma temperatura relativamente baixa o que tende a retardar o processo de combustão. Após a secagem, inicia-se a fase de pirólise e combustão gasosa, onde ocorre a libertação de voláteis e gases como o  $CO$  e o  $CO_2$  em quantidades consideráveis. A fase da pirólise é caracterizada pela degradação térmica na ausência de um agente oxidante, na qual ocorre a produção de alcatrões, resíduo carbonoso e gases de baixo peso molecular. Já a combustão gasosa é definida pela degradação térmica na presença de um agente oxidante em quantidades inferiores às necessárias. Por último, o processo de combustão termina com a oxidação do carbonizado e a retenção de cinzas (Araújo, 2008; Loo e Koppejan, 2008). A Figura 2 – 5 mostra o comportamento de uma partícula de biomassa durante o processo de combustão para as diferentes fases.

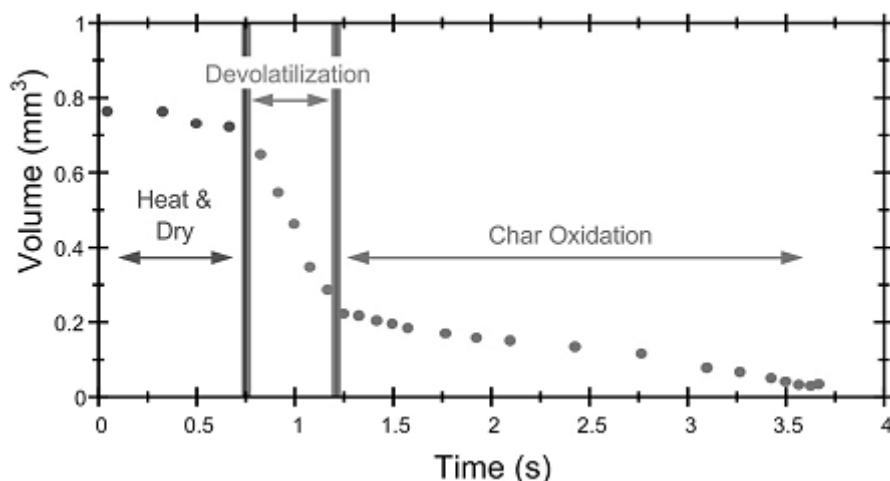


Figura 2 – 5. Perda de massa de uma partícula de biomassa durante o processo de combustão. (Loo e Koppejan, 2008)

Inicialmente, verifica-se uma pequena perda de massa com a duração de 0,75 [s]. Esta fase corresponde à fase de secagem onde a temperatura, embora não estando representada na Figura 2 – 5, poderá elevar-se até próximo dos 150°C. De salientar a elevada taxa de consumo de massa ocorrida durante a fase de desvolatilização e combustão gasosa num curto espaço de tempo (entre os 0,75 e 1,25 [s]). A terceira fase é referente à oxidação do carbonizado e é caracterizada por uma perda lenta de massa durante um longo período de tempo.

### 2.3.2 PRINCIPAIS PROBLEMAS RESULTANTES DA COMBUSTÃO DA BIOMASSA

São vários os problemas técnicos causados pela combustão da biomassa. De entre os vários problemas, a corrosão do equipamento e a formação de incrustações são aqueles que necessitam de uma atenção especial. Estes são causados pela natureza alcalina das cinzas de biomassa. A formação de escórias e incrustações levam a uma redução da transferência de calor nas superfícies do equipamento e originam problemas de corrosão e erosão que diminuem o tempo de vida útil do equipamento. Os elementos inorgânicos presentes nos combustíveis de biomassa são os principais responsáveis pela formação de incrustações nas superfícies do equipamento. O *K* e o *Na* diminuem a temperatura de fusão das cinzas e portanto, aumentam os problemas relacionados com a deposição de cinzas e a formação de depósitos nas tubagens da instalação (Demirbas, 2005).

Este mesmo autor refere no seu estudo que a corrosão observada nos permutadores é causada pela presença de espécies higroscópicas (cloretos de ferro) e pelas variações de temperatura durante a operação de combustão. Os elementos alcalinos, em particular o *K* e o *Na* encontram-se mais disponíveis e reactivos nos combustíveis de biomassa do que no carvão. E portanto, podem causar maiores problemas relacionados com a deposição de cinzas e consequentemente, suscitar maiores



preocupações relativas à corrosão do equipamento. Estes depósitos formados durante a combustão da biomassa apresentam-se mais densos e mais difíceis de remover que os depósitos formados pela combustão do carvão.

Todos estes problemas são causados pelas propriedades físicas e químicas dos combustíveis de biomassa. Na Tabela 2 – 1 encontram-se representadas as várias características físico-químicas dos biocombustíveis sólidos bem como os seus principais impactes associados.

**Tabela 2 – 1. Características gerais dos biocombustíveis de biomassa e seus principais efeitos.**

<i><b>Características</b></i>	<i><b>Efeitos</b></i>
<i><b>Características físicas</b></i>	
Humidade	Tempo de armazenamento, perda de matéria seca, auto-combustão, PCI, temperatura de combustão, dimensionamento da unidade
Voláteis	Decomposição térmica
Cinzas	Manuseamento das cinzas, emissões de partículas, eliminação das cinzas, tecnologia de combustão
Fusão das cinzas	Tecnologia de combustão, segurança operacional, formação de depósitos, sistema de controlo de processos
Poder calorífico ( <i>PCS e PCI</i> )	Eficiência de combustão, dimensionamento da unidade, utilização do combustível
Densidade	Logística (armazenamento, processamento e transporte)
Fungos	Risco para a saúde pública
Dimensão física e forma	Tecnologia de combustão, segurança operacional, transporte e processamento, secagem, formação de poeiras, dimensionamento de despoeiradores
Material fino	Volume de armazenamento, perdas por transporte, abrasão, formação de poeiras
<i><b>Características químicas</b></i>	
Carbono ( <i>C</i> )	PCS
Hidrogénio ( <i>H</i> )	PCS e PCI
Oxigénio ( <i>O</i> )	PCS
Cloretos ( <i>Cl</i> )	Emissões de HCl, formação de sais (KCl, NaCl, NH <sub>4</sub> Cl), emissões de dioxinas e furanos (PCDD/F), corrosão
Azoto ( <i>N</i> )	Emissões de NO <sub>x</sub> e N <sub>2</sub> O
Enxofre ( <i>S</i> )	Emissões de SO <sub>x</sub> , formação de sais (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), corrosão
Flúor ( <i>F</i> )	Emissões de HF, corrosão
Potássio ( <i>K</i> )	Corrosão, diminuição da temperatura de fusão das cinzas, utilização das cinzas, formação de aerossol
Sódio ( <i>Na</i> )	
Magnésio ( <i>Mg</i> )	Aumento da temperatura de fusão das cinzas, utilização das cinzas
Cálcio ( <i>Ca</i> )	
Fósforo ( <i>P</i> )	Utilização das cinzas
Metais pesados	Emissões tóxicas, utilização das cinzas, formação de aerossol



### **3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

Neste capítulo é apresentado e descrito todo o trabalho de investigação desenvolvido no decorrer deste ano lectivo bem como as principais metodologias adoptadas para o bom desenrolar das actividades laboratoriais.

Com o objectivo de estudar o efeito da lixiviação da biomassa nas características do efluente gasoso e da cinza de combustão, o presente trabalho assenta em duas vertentes distintas: numa primeira etapa, será descrito o trabalho de campo efectuado durante duas saídas de campo para a recolha da biomassa pretendida. Numa segunda etapa do trabalho, será descrito todo o trabalho desenvolvido em laboratório, bem como os procedimentos e métodos usados para a obtenção de resultados experimentais importantes para atingir os objectivos inicialmente propostos.

#### **3.1 TRABALHO DE CAMPO**

Como já referido anteriormente, optou-se por escolher esta espécie arbustiva um vez que esta é das mais abundantes na região Litoral – Centro de Portugal Continental e que por outro lado apresenta um potencial elevado no seu aproveitamento energético.

Para a realização do trabalho de campo, efectuaram-se duas saídas de campo (a primeira saída realizou-se numa Sexta-feira, 26 de Fevereiro de 2010 pelas 09:30 e a segunda saída, numa Quarta-feira, 03 de Março de 2010 pelas 14:00) permitindo desta forma, fazer a recolha de vários fardos de biomassa florestal para posterior análise detalhada em laboratório.

##### **3.1.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE RECOLHA DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA**

O local escolhido para a recolha das amostras de biomassa, é uma área florestal típica da região Litoral – Centro. Este local é uma propriedade privada que se situa a uma distância de aproximadamente 1 quilómetro (km) da localidade de Roxico, pertencente à freguesia de Fermelã, concelho de Estarreja, distrito de Aveiro. Esta localidade encontra-se situada a cerca de 10 km da cidade de Aveiro e 6 km do centro da cidade de Estarreja.

Como se pode observar pela Figura 3 – 1, a localidade de Roxico é caracterizada como uma zona de índole rural e onde se pode verificar a existência de vários campos agrícolas. É uma localidade pequena com uma área de aproximadamente 1 km<sup>2</sup> e é limitada por uma vasta e densa camada

florestal da qual é parte integrante a zona de recolha escolhida para o presente trabalho de investigação.

A área escolhida para a recolha da biomassa florestal é caracterizada por um coberto vegetal misto constituída por plantações de pinhal e eucaliptal. O solo predominante desta área é do tipo cambissolo derivado de xisto argiloso, pode-se situar em vários tipos de relevo e possui uma fertilidade muito variada (Oliveira, 2007; Oliveira, 2008).



**Figura 3 – 1.** Fotografia de satélite da localização geográfica da localidade de Roxico e respectiva área de recolha.

As coordenadas geográficas dos dois locais identificados na Figura 3 – 1 estão representadas na Tabela 3 – 1:

**Tabela 3 – 1.** Coordenadas dos dois locais de interesse.

<i>Local</i>	<i>Coordenadas Geográficas</i>	
	<i>Latitude</i>	<i>Longitude</i>
Roxico	40°42'36'' N	8°32'27'' W
Área de recolha	40°42'33'' N	8°31'45'' W

### 3.1.2 *RECOLHA, ENFARDAMENTO E TRANSPORTE DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA*

Para levar a cabo o trabalho de campo é necessário algum material adequado para garantir as mínimas condições de segurança e higiene. A lista de material é a seguinte:

- i. Tesoura de podar;
- ii. Mini – serrote;
- iii. Fio de nylon;
- iv. Luvas e óculos de protecção;
- v. Bata ou fato-macaco;
- vi. Roupa e calçado confortável.

Com o auxílio de uma tesoura de podar, efectuou-se o corte da planta junto à base do caule até uma espessura de aproximadamente 30 mm, bem como de alguns ramos e arbustos presentes na vegetação. Na etapa seguinte, com ajuda de um mini – serrote, a planta era processada para um tamanho entre 0,30 a 0,40 m de comprimento. De seguida, o material foi prensado e fardado com a ajuda de um fio de nylon. Para a construção dos fardos no campo, não houve qualquer tipo de separação, sendo estes constituídos tanto por parte finas como por partes grossas (caules), daí receberem o nome de amostras combinadas de biomassa (v. Figura 3 – 2).



**Figura 3 – 2. Fardos de biomassa combinada construídos no campo.**

Terminados os processos de recolha e enfardamento das amostras combinadas de biomassa no campo, torna-se necessário efectuar o seu transporte para o laboratório. Para isso, com o auxílio de uma carrinha de caixa aberta, os fardos de biomassa foram transportados para o laboratório no dia 6 de Março de 2010.

Este método consiste em recolher os fardos de biomassa e efectuar o seu transporte sem que passe por nenhum processo de pré-tratamento ou manipulação. É conveniente que o transporte seja efectuado o quanto antes para que não haja grandes alterações na sua composição (exemplo: perda de humidade), o que poderia levar a uma deturpação dos resultados experimentais e consequentes conclusões do trabalho de investigação.

### 3.2 METODOLOGIA LABORATORIAL

Neste subcapítulo, é descrito e apresentado todo o trabalho desenvolvido em laboratório durante praticamente seis meses. De salientar que é uma componente muito importante do trabalho desenvolvido ao longo deste tempo todo e ao mesmo tempo muito exigente, na qual não seria possível sem a ajuda, a colaboração e compreensão de algumas pessoas.

A metodologia laboratorial aqui descrita é de extrema importância, uma vez que conduzirá à obtenção de resultados experimentais que se pretendam que sejam o mais fidedignos possíveis para se atingir os objectivos inicialmente propostos.

Nesta subsecção são enumerados todos os procedimentos e métodos experimentais realizados em laboratório onde se incluem:

- i. Processamento e preparação das amostras de biomassa;
- ii. Caracterização da biomassa florestal;
- iii. Análise dos parâmetros químicos;
- iv. Ensaio de lixiviação;
- v. Ensaio de combustão;
- vi. Caracterização do efluente gasoso;
- vii. Caracterização das cinzas de combustão.

Para a realização do trabalho experimental, como o processamento e preparação das amostras de biomassa, a caracterização da biomassa florestal e a caracterização das cinzas de combustão, foi necessário elaborar um conjunto de protocolos que se basearam nas normas europeias para a biomassa intituladas de CEN/TS. Outros protocolos foram elaborados, sendo estes baseados no *Standard Methods* para as análises efectuadas à água ou então na EPA (*Environmental Protection Agency*) para a análise às emissões. Todas estas especificações técnicas encontram-se referenciadas nos Anexos A e B.

#### 3.2.1 CODIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Tendo em conta que durante a realização do trabalho experimental se efectuaram várias análises para diferentes parâmetros, é conveniente o estabelecimento de uma codificação de modo a facilitar a identificação das várias amostras usadas na análise em laboratório.

A nomenclatura estabelecida teve em conta o tipo de amostra em análise, o tipo de tratamento sofrido (com ou sem lixiviação) e a fracção da planta, como se pode observar pela Tabela 3 – 2.

**Tabela 3 – 2. Nomenclatura usada para a diferenciação das amostras analisadas em laboratório.**

<i>Caracterização</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Descrição</i>
Tipo de amostra	Letra A	Amostra de água de lixiviação
	Letra B	Amostra de biomassa
	Letra C	Amostra de cinza
Tipo de tratamento	Letra O	Amostra original (Sem tratamento)
	Letra L	Amostra sujeita a lixiviação
Fracção da planta	Letra C	Fracção de Castanhos
	Letra V	Fracção de Verdes

Um exemplo do código utilizado para uma amostra de biomassa é a seguinte: *BOV*, que corresponde à amostra de biomassa (B), sendo uma amostra original (O) da fracção de verdes (V). Um outro exemplo do código usado para uma amostra de água de lixiviação é a seguinte: *ALV*, que corresponde à amostra de água (A) recolhida da lixiviação (L), da fracção de verdes (V). A este código poderá seguir-se um número referente ao ciclo de lixiviação (primeiro ou segundo ciclo) que será descrito na subsecção 3.2.3.

Quanto aos ensaios de lixiviação propriamente ditos, o código usado para estes foi do género: *ALV#i*, onde a letra A corresponde à amostra de água de lixiviação proveniente do ensaio de lixiviação (L) da fracção de verdes (V) da amostra de biomassa e onde “*i*” é relativo ao número do ensaio (1 a 16). O símbolo asterisco “#” é usado para caracterizar os vários ensaios de lixiviação executados, permitindo diferenciar estes ensaios das amostras da água de lixiviação que foram recolhidas para cada ciclo para posterior análise dos parâmetros.

### 3.2.2 PROCESSAMENTO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA

Após chegada dos fardos de biomassa combinada ao laboratório, iniciou-se o processamento e pré-tratamento destas mesmas amostras de biomassa. Esta fase do trabalho laboratorial foi dividida em duas etapas:

- A primeira etapa consistiu na divisão das amostras recolhidas no campo em duas fracções distintas: a fracção grosseira também designada por fracção de castanhos e a fracção fina que corresponde às partes verdes da planta. Assim, com a ajuda de uma craveira, procedeu-se à divisão dos fardos de biomassa, sendo que para diâmetros inferiores a 5 mm correspondiam à fracção de verdes, enquanto os diâmetros iguais ou superiores a 5 mm correspondiam à fracção de castanhos.

- ii. A segunda etapa baseou-se na redução do tamanho das amostras de biomassa. Inicialmente, com a ajuda de tesoura de podar, efectuou-se o corte para tamanhos entre 100 a 150 mm (v. Anexos A.1 e A.2) e também para tamanhos entre 30 a 40 mm (v. Anexos A.1 e A.3). Posteriormente, procedeu-se à trituração das amostras de biomassa para tamanhos de 2, 0,5 e 0,25 mm, sendo para isso necessário recorrer a um moinho de navalhas com os respectivos crivos para os tamanhos especificados. Terminado o processo de trituração, as várias amostras trituradas foram preservadas em sacos de plástico hermeticamente fechados e identificados com o respectivo código da amostra. Estas amostras foram guardadas no laboratório, num local seco e à temperatura ambiente.

Na primeira etapa, a divisão em duas fracções distintas tem como objectivo analisar o efeito do processo de lixiviação causado em cada uma destas fracções da planta. Já na segunda etapa, com a trituração da biomassa pretende-se garantir uma elevada homogeneização das amostras para posterior análise das suas características em laboratório, uma vez que estas são constituídas por partes distintas da planta e bastante heterogéneas como caules, ramos, folhas, espinhos, entre outros.

Estas duas etapas de separação e posterior trituração são muito importantes para o trabalho experimental, visto que todo o restante trabalho de laboratório se vai desenrolar em torno destas amostras processadas. Na Figura 3 – 3 observa-se um esquema de todo o processamento/pré-tratamento sofrido pelas amostras de biomassa no presente trabalho de laboratório e respectivas análises efectuadas.

É de salientar que a metodologia descrita para o processamento e preparação das amostras de biomassa é de extrema importância, devendo ser preparada em quantidades suficientes para as posteriores análises feitas à densidade da biomassa, à distribuição dos diâmetros da fracção de castanhos, ao teor de humidade, ao teor de cinzas e matéria volátil e ainda às análises feitas aos elementos solúveis e totais.

Para esta fase, todo o trabalho desenvolvido no laboratório foi executado tendo como base o procedimento da Norma Europeia CEN/TS 14780:2005 descrita no Anexo A.1.



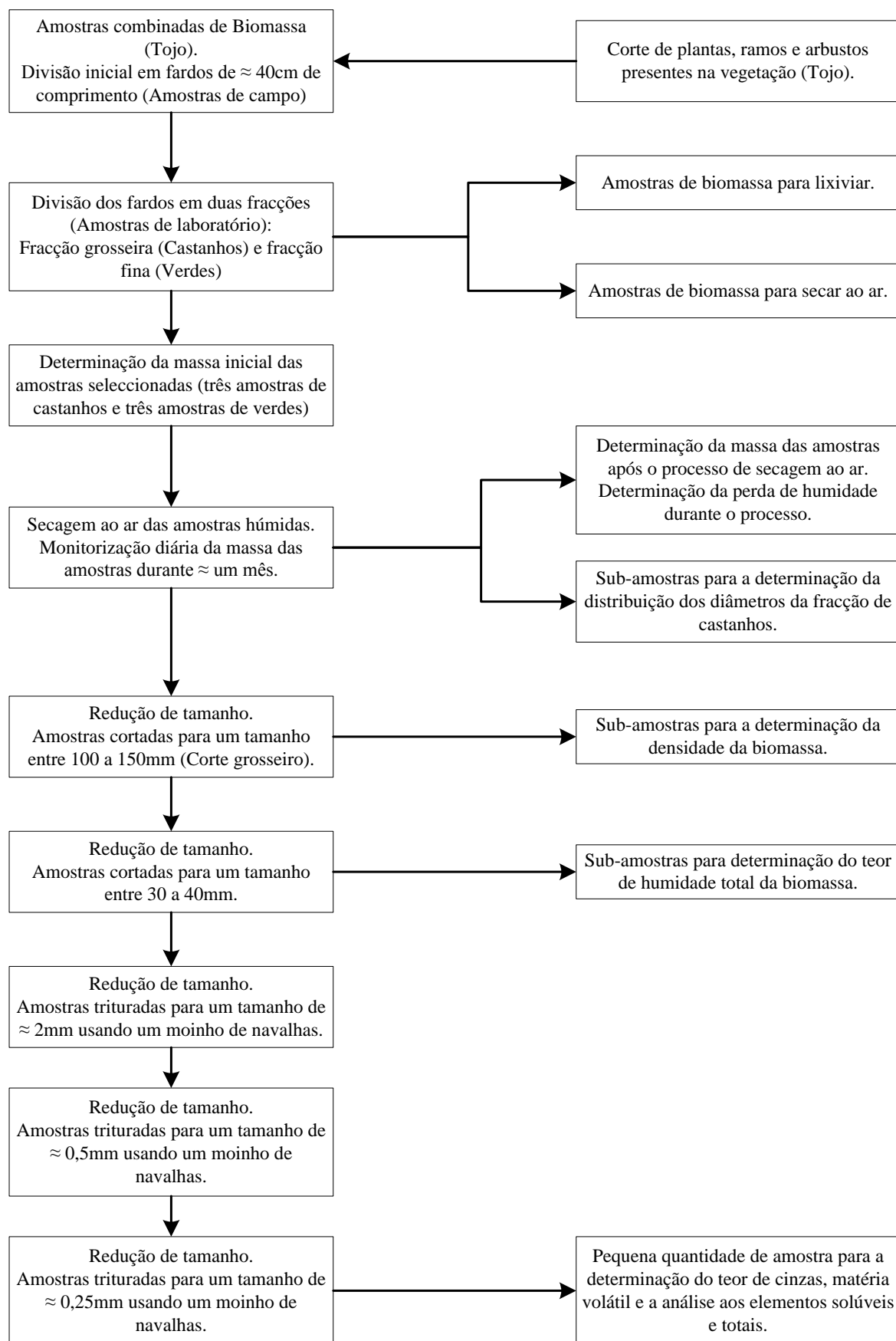


Figura 3 – 3. Representação esquemática do processamento aplicado às amostras de biomassa.

### 3.2.3 EXPERIÊNCIAS DE LIXIVIAÇÃO

Esta etapa do trabalho laboratorial é de extrema importância uma vez que corresponde a um dos objectivos enumerados inicialmente. Vários estudos têm sido conduzidos para avaliar medidas que possam levar a uma melhoria das características da biomassa florestal como biocombustível sólido. A lixiviação é uma das técnicas que tem vindo a ser muito estudada nos últimos anos e apresenta alguns aspectos interessantes sob o ponto de vista ambiental e económico.

Como já referido neste trabalho, as experiências de lixiviação realizadas em laboratório correspondem a uma das técnicas de tratamento da biomassa regularmente utilizadas. A lixiviação no laboratório apresenta como grande vantagem o facto de não ser influenciada pelas condições meteorológicas, podendo prever e controlar todo o processo de uma forma mais rigorosa. Em contrapartida, esta técnica acarreta como principal desvantagem a elevada necessidade de água para poder executar todo o processo de uma forma correcta e o mais precisa possível.

Com o objectivo de efectuar a avaliação do efeito do processo de lixiviação nas características da biomassa florestal como biocombustível sólido, foram realizados vários ensaios de lixiviação para ambas as fracções de castanhos e de verdes. Após a separação em duas fracções, enfardamento em feixes de aproximadamente 1 kg ( $\pm 0,150$  kg) e sua secagem ao ar (v. Figura 3 – 3), o procedimento seguido para a realização dos vários ensaios de lixiviação foi o seguinte:

- i. Pesagem do feixe de biomassa florestal;
- ii. Lavagem do recipiente utilizado no ensaio;
- iii. Identificação do respectivo recipiente;
- iv. Enchimento do recipiente com o agente de lixiviação;
- v. Mergulho do feixe de biomassa florestal.

A realização das experiências de lixiviação exigiu uma grande disponibilidade de tempo para poder controlar todo o processo e também a análise do pH e da condutividade. As experiências de lixiviação tiveram uma duração de aproximadamente três meses.

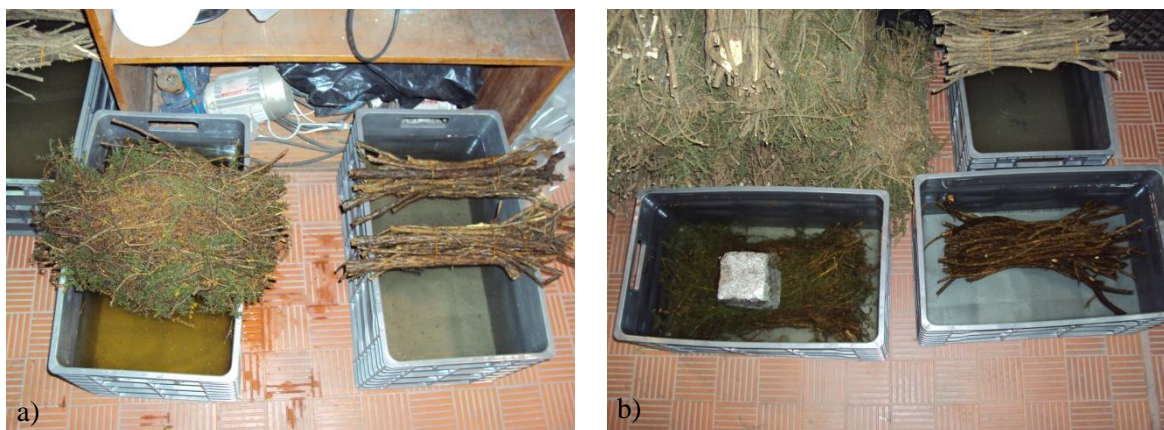
Na sua totalidade foram realizados dezasseis ensaios de lixiviação sendo que cada ensaio continha duas amostras, ou seja, uma amostra da fracção de castanhos e outra amostra para a fracção de verdes. Portanto, a título de exemplo, o ensaio n.º 1 continha as amostras *ALC#1* e *ALV#1* que correspondiam às amostras de castanhos e verdes, respectivamente.

O agente de lixiviação (lixiviado) utilizado para a realização das experiências de lixiviação foi a água destilada. Para se estudar a evolução sofrida pelas várias amostras de biomassa florestal

durante a lixiviação, estes ensaios foram conduzidos individualmente, ou seja, para cada recipiente foi utilizado um único feixe, como se pode observar pela Figura 3 – 4.

Para cada feixe de biomassa foram efectuados dois ciclos consecutivos de lixiviação, com excepção do último ensaio (n.º 16) que foi executado um terceiro ciclo para os feixes relativos a este ensaio. Cada ciclo de lixiviação teve uma duração efectiva de 7 dias, sendo que o feixe de biomassa florestal foi colocado alternadamente, a cada 24 horas, mergulhado na água destilada (v. Figura 3 – 4.b)) e fora desta a escorrer (v. Figura 3 – 4.a)). Com o intuito do feixe de biomassa permanecer mergulhado durante o fim-de-semana, o ciclo era iniciado às Segundas-feiras, Quartas-feiras ou Sextas-feiras, o que significa que o tempo de mergulho que cada feixe teve sujeito foi de 5 dias/ciclo.

Para a realização das experiências de lixiviação, foi utilizada uma razão mássica biomassa/água igual a 1/25, isto é, para cada quilograma de biomassa usada foram necessários 25 L de água destilada. Tendo em conta que cada feixe sofreu dois ciclos de tratamento, perfaz um volume mássico total de 50 L/kg biomassa  $bs_{ar}$ .



**Figura 3 – 4. Experiências de lixiviação conduzidas em laboratório: a) feixes suspensos, b) feixes mergulhados.**

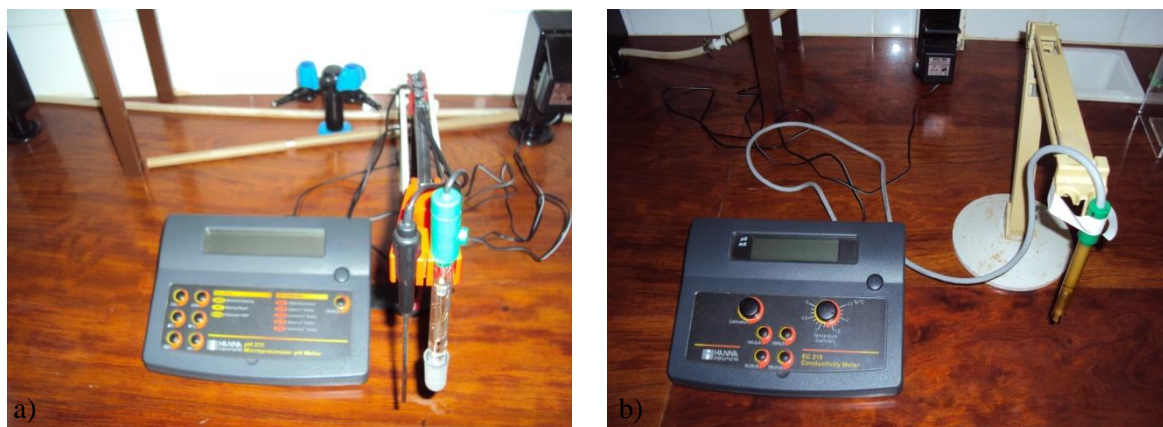
Terminado o tempo efectivo do primeiro ciclo, a água “suja” contida no recipiente era substituída por uma nova água destilada, dando-se início ao segundo ciclo de lixiviação.

Durante a monitorização das experiências de lixiviação foi realizada, a cada período de 48 horas, a medição do pH, temperatura da água e da condutividade. Estes parâmetros são muito utilizados hoje em dia e muito importantes, permitindo avaliar a qualidade da água de lixiviação analisada.

O pH permite determinar a concentração de iões  $H^+$  presentes numa solução, este parâmetro é definido como sendo o valor negativo do logaritmo da concentração de iões  $H^+$  (Metcalf & Eddy *et al.*, 2003). O aparelho usado no presente trabalho de investigação para executar a leitura do pH das amostras de água de lixiviação, foi o medidor de pH (v. Figura 3 – 5.a)). Este aparelho é constituído por um medidor de temperatura e por um eléctrodo selectivo de iões  $H^+$  e quando mergulhado na

solução gera um sinal em milivolts que são convertidos para uma escala de pH. O eléctrodo permite efectuar uma medição potenciométrica da actividade dos iões  $H^+$ . Devido ao elevado número de medições efectuadas às amostras do agente de lixiviação foi necessário proceder à calibração deste aparelho regularmente. Para isso, usaram-se duas soluções tampão de pH 4,00 e 7,00.

Relativamente à condutividade, este é um parâmetro de extrema importância, muito usado neste trabalho de investigação, que permite estimar a concentração de iões presentes numa solução, isto é, uma vez que a corrente eléctrica é transportada pelos iões presentes em solução, a condutividade permite medir a capacidade de uma solução para conduzir corrente eléctrica (Metcalf & Eddy *et al.*, 2003). Valores típicos de condutividade para a água destilada produzida em laboratório situa-se na gama de 0,5 – 3,0  $\mu S/cm$ . O aparelho usado no laboratório para a medição da condutividade foi o medidor de condutividade, também conhecido por condutivímetro (v. Figura 3 – 5.b)). Este instrumento corresponde ao modelo EC 215 e contém um eléctrodo de condutividade que fornece os valores em [ $\mu S/cm$ ] para um coeficiente de temperatura pré-definido de 2 %/ $^{\circ}C$ . O aparelho foi calibrado regularmente com uma solução de calibração para o valor de 84  $\mu S/cm$  a uma temperatura de 25 $^{\circ}C$ .



**Figura 3 – 5. Monitorização efectuada às análises de água de lixiviação: a) medidor de pH; b) condutivímetro.**

No final de cada ciclo, foi recolhida uma pequena amostra da água de lixiviação para uma garrafa, devidamente identificada, com um volume de 0,5 L e armazenada no congelador a uma temperatura de 8 $^{\circ}C$  negativos. Ao longo de todo o processo de lixiviação, efectuou-se a recolha de várias amostras do agente lixiviante para os diferentes ensaios relativos ao primeiro e segundo ciclos. Então, sendo que cada ensaio era composto por dois feixes (fracção de castanhos e de verdes) e que cada feixe era sujeito a dois ciclos de tratamento, sabendo que existem 16 ensaios, foram recolhidas na totalidade 64 amostras de água de lixiviação (16 amostras de água da fracção de castanhos para o primeiro ciclo, 16 amostras de água da fracção de castanhos para o segundo

ciclo; 16 amostras de água da fracção de verdes para o primeiro ciclo e por fim, 16 amostras de água da fracção de verdes para o segundo ciclo).

Com o objectivo de estudar a evolução sofrida das várias amostras de água de lixiviação, procedeu-se à preparação de uma amostra composta para cada ciclo de lixiviação. Assim, das várias amostras de água recolhidas ao longo das experiências, foi adicionado 50 mL de cada uma das 16 amostras para um copo, agitou-se e mediu-se o novo valor de condutividade dessa amostra composta. Efectuou-se o mesmo procedimento para as outras amostras, tendo-se no final quatro (4) amostras compostas:

- i. *ALC1*: amostra composta de água de lixiviação da fracção de castanhos referente ao 1.º ciclo;
- ii. *ALC2*: amostra composta de água de lixiviação da fracção de castanhos referente ao 2.º ciclo;
- iii. *ALV1*: amostra composta de água de lixiviação da fracção de verdes referente ao 1.º ciclo;
- iv. *ALV2*: amostra composta de água de lixiviação da fracção de verdes referente ao 2.º ciclo.

Terminada a preparação das amostras compostas, foram devidamente identificadas e armazenadas no frigorífico a uma temperatura de 4°C. Estas quando foram sujeitas à análise em laboratório, tiveram de passar pela centrífuga para permitir que a parte sólida sedimente e se possa extrair o líquido. Os parâmetros estudados no presente trabalho de investigação, para as amostras compostas, foram o *CQO*, os cloretos (*Cl*<sup>-</sup>), o azoto de Kjeldahl (*N<sub>org</sub>*), o fósforo total (*P<sub>Total</sub>*) e os metais (*Ca*, *Mg*, *K*, *Na*). A descrição mais detalhada de cada parâmetro encontra-se descrita mais à frente na subsecção 3.2.5.

O teor do parâmetro/elemento *i* presente na amostra composta da água de lixiviação é calculada pela razão entre a massa do elemento *i* na amostra de água de lixiviação e a média das massas dos feixes de biomassa, encontra-se descrito na equação 3.1.

$$C_i \left[ \frac{mg \text{ elemento } i}{kg \text{ biomassa } bs} \right] = \frac{c \times V}{m} \quad \text{Equação n.º3.1}$$

onde,

*c* – refere-se à concentração do elemento *i* na amostra de água de lixiviação [mg/L].

*V* – refere-se ao volume de água usada na lixiviação [L].

*m* – refere-se à média das massas dos feixes de biomassa [kg *bs*].

### 3.2.4 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA FLORESTAL

Outra etapa não menos importante do presente trabalho de investigação, prende-se com a necessidade de efectuar análises para a caracterização da biomassa como combustível sólido.

O conhecimento das propriedades e características da biomassa (físicas e químicas) usadas no presente trabalho é de extrema importância para a concretização dos objectivos definidos no início.

#### 3.2.4.1 PROCESSO DE SECAGEM AO AR

Como é do conhecimento geral, a biomassa arbustiva apresenta na sua constituição um elevado teor de humidade (entre 40 a 60%). O teor de humidade dos combustíveis de biomassa, nas centrais para produção de energia, pode variar significativamente devido ao processamento e tratamento a que se encontra sujeita, como, a colheita, o armazenamento e as condições de secagem (Easterly e Burnham, 1996). Sendo assim, este é um parâmetro muito importante e que necessita de uma atenção especial para avaliar a biomassa florestal como um biocombustível sólido.

A humidade presente na biomassa é um parâmetro que interfere directamente na combustão desta, tendo em conta que o poder calorífico, a eficiência e a temperatura de combustão diminuem com o aumento do teor de humidade presente na biomassa (Easterly e Burnham, 1996; Obernberger e Thek, 2004). Logo, o processo de secagem é uma operação de pré-tratamento que consiste na redução do teor de humidade na biomassa para poder ser valorizada e consequentemente ser considerada um bom biocombustível sólido.

Como já referido anteriormente, logo após a chegada dos fardos de biomassa florestal ao laboratório, uma das primeiras etapas baseou-se na determinação do teor de humidade das amostras. Para isso, após a separação em duas fracções (castanhos e verdes) e a organização em feixes com cerca de 1 kg ( $\pm 0,150$  kg), foram escolhidas três amostras representativas de cada uma das fracções da espécie em estudo. Posteriormente, estas foram dispostas no laboratório em cima de uns sacos de plásticos para que não houvesse perda de material e devidamente identificadas com o código da amostra, como se pode constatar pela Figura 3 – 6. A secagem dos feixes foi realizada no laboratório sem incidência directa da luz solar.



**Figura 3 – 6. Monitorização do processo de secagem nas amostras de biomassa: a) fracção de castanhos, b) fracção de verdes.**

Com a finalidade de determinar a evolução do processo de secagem ao ar da biomassa florestal no laboratório, efectuou-se a determinação da variação da massa dos feixes de biomassa a secar ao ar em função do tempo. Para executar esta monitorização, procedeu-se à pesagem dos feixes com a ajuda de uma balança electrónica de sensibilidade 0,5 g. As pesagens tiveram início no dia 8 de Março de 2010 e terminaram no dia 13 de Abril de 2010. Ao longo destes 37 dias de monitorização, as pesagens foram realizadas com uma frequência diária.

A massa das amostras de biomassa pode sofrer ligeiras variações, uma vez que a temperatura ambiente e a humidade relativa no laboratório condicionam a secagem do material. Os feixes foram secos por intermédio do ar atmosférico, portanto, para se poder estabelecer uma análise comparativa entre os diversos feixes de biomassa florestal recorreu-se a uma base em que o conteúdo de humidade não intervenha na comparação, ou seja, base seca ao ar ( $bs_{ar}$ ).

A quantidade de água perdida durante o processo de secagem ao ar das amostras de biomassa florestal foi determinada com base na equação 3.2.

$$w_0[\% \text{ btq}] = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100 \quad \text{Equação n.º3.2}$$

onde,

$w_0$  – refere-se à perda de humidade das amostras de biomassa durante o processo de secagem ao ar [% btq].

$m_0$  – refere-se à massa inicial das amostras de biomassa [kg btq].

$m_1$  – refere-se à massa das amostras de biomassa após o processo de secagem ao ar [kg  $bs_{ar}$ ].

Todo o trabalho desenvolvido no laboratório para o processo de secagem ao ar foi executado tendo como base o procedimento da Norma Europeia CEN/TS 14780:2005 descrita no Anexo A.1.



### 3.2.4.2 DENSIDADE DA BIOMASSA

Como já foi descrito neste presente trabalho, uma das operações mais dispendiosas a nível económico é, sem dúvida alguma, a operação do transporte e logística.

A determinação da densidade da biomassa florestal permite estimar a quantidade mássica de biomassa por unidade de volume conhecido. É um parâmetro de extrema importância, uma vez que o seu conhecimento permite fazer uma avaliação mais rigorosa dos custos associados ao transporte, possibilitando com isto uma optimização desta mesma operação e consequente aumento do rendimento económico.

Para esta fase do trabalho laboratorial, foram seleccionadas duas amostras representativas de cada uma das fracções em estudo, de seguida, estas foram sujeitas a um processo de divisão para um tamanho entre 100 a 150 mm, conforme se encontra descrito no protocolo baseado na Norma CEN/TS 15103:2005 presente no Anexo A.2.

No presente trabalho, a determinação da densidade da biomassa florestal foi executada por intermédio de dois recipientes de medição, ou seja, utilizou-se um copo de plástico de volume 2 L para a determinação da densidade da fracção de castanhos e um copo de plástico de volume 5 L para a determinação da densidade da fracção de verdes, devido ao elevado volume ocupado por esta última. Após o enchimento dos referidos recipientes de medição com as respectivas fracções de biomassa, procedeu-se a pesagem dos recipientes cheios com a ajuda de uma balança electrónica de sensibilidade 0,5 g.

A densidade da biomassa é calculada pela razão entre a massa das amostras [kg  $bs_{ar}$ ] e um volume conhecido [m<sup>3</sup>] como expresso na equação 3.3. As amostras de biomassa encontram-se numa base seca ao ar, uma vez que já sofreram o processo de secagem ao ar como descrito na subsecção anterior.

$$D_{bs_{ar}} \left[ \frac{kg \text{ biomassa } bs_{ar}}{m^3} \right] = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \quad \text{Equação n.º3.3}$$

onde,

$m_1$  – refere-se à massa do recipiente vazio [kg].

$m_2$  – refere-se à massa do recipiente mais a amostra de biomassa em base seca ao ar [kg  $bs_{ar}$ ].

$V$  – refere-se ao volume ocupado pela amostra de biomassa [m<sup>3</sup>].

Para estabelecer uma análise comparativa torna-se necessário executar a conversão do resultado obtido para uma base onde a humidade não interfira, isto é, para uma base seca. Portanto, pode-se



determinar a densidade das amostras numa base seca, efectuando uma simples conversão entrando com o parâmetro  $w_{105}$  [%  $bs_{ar}$ ] como demonstra a equação 3.4.

$$D_{bs} \left[ \frac{kg \text{ biomassa } bs}{m^3} \right] = D_{bs_{ar}} \times \left( \frac{100 - w_{105}}{100} \right) \quad \text{Equação n.º3.4}$$

onde,

$D_{bs_{ar}}$  – refere-se à densidade das amostras de biomassa em base seca ao ar calculada pela equação n.º3.3 [kg biomassa  $bs_{ar}/m^3$ ].

$w_{105}$  – refere-se à perda de humidade das amostras de biomassa durante o processo de secagem na estufa a 105°C [%  $bs_{ar}$ ] (v. subsecção 3.2.4.4).

Por outro lado, se se pretende obter o resultado para a densidade das amostras de biomassa florestal numa base tal e qual, basta converter o resultado, que se encontra numa base seca ao ar, utilizando o parâmetro  $w_0$  [%  $btq$ ] já descrito na subsecção anterior.

$$D_{btq} \left[ \frac{kg \text{ biomassa } btq}{m^3} \right] = D_{bs_{ar}} \times \left( \frac{100}{100 - w_0} \right) \quad \text{Equação n.º3.5}$$

onde,

$w_0$  – refere-se à perda de humidade das amostras de biomassa durante o processo de secagem ao ar [%  $btq$ ].

#### 3.2.4.3 DIÂMETROS DA FRACÇÃO DE CASTANHOS DA BIOMASSA

As mesmas amostras castanhas seleccionadas na subsecção 3.2.4.1 para o estudo do processo de secagem ao ar foram agora sujeitas à medição dos diâmetros dos caules que constituíam cada feixe. Antes de qualquer manipulação sofrida por estes três feixes seleccionados, houve a necessidade de medir os diâmetros dos caules para se ter uma ideia da gama dos diâmetros mais frequentes.

A medição dos diâmetros dos caules para as amostras da fracção de castanhos da biomassa florestal teve como instrumento de medida uma craveira. Assim sendo, com o auxílio deste instrumento, mediu-se o diâmetro inferior (que corresponde à ponta fina do caule) e o diâmetro superior (que corresponde à ponta grossa do mesmo caule) dos vários caules que compunham os respectivos feixes. A partir destes dois diâmetros medidos efectuou-se a média para cada caule.

Calculados os valores médios dos diâmetros para cada caule, efectuou-se de seguida os cálculos para as frequências absolutas e relativas, sendo que o valor deste último terá de ser igual a 100%. Para uma determinada gama de diâmetros, a sua frequência relativa é igual ao somatório das

frequências relativas dos vários diâmetros que continham essa mesma gama, sendo construído o gráfico a partir das frequências relativas das gamas dos diâmetros.

#### 3.2.4.4 TEOR DE HUMIDADE TOTAL DA BIOMASSA

Como já foi mencionado na subsecção 3.2.4.1, o teor de humidade presente na biomassa florestal é um parâmetro muito importante e que necessita de ser quantificado. Este parâmetro vai permitir avaliar o teor de humidade total presente nas amostras de biomassa, possibilitando assim, a utilização de uma base seca (*bs*), que irá permitir a conversão dos resultados e consequente análise comparativa dos vários parâmetros que foram objecto de estudo no presente trabalho.

Assim sendo, terminado o processo de secagem ao ar no laboratório, as amostras de biomassa florestal ainda contêm algum teor de humidade (residual) presente nos seus interstícios, pelo que foi necessário proceder à secagem na estufa a uma temperatura de 105°C para permitir a remoção de toda a humidade presente nas amostras.

Para a determinação do peso seco a 105°C e respectivo teor de humidade total presente nas amostras de biomassa, usaram-se as mesmas três amostras representativas de cada fracção que foram seleccionadas para o processo de secagem ao ar descrito na subsecção 3.2.4.1. Foram também seleccionadas três amostras de cada fracção que foram sujeitas ao tratamento por lixiviação descrito na subsecção 3.2.3. Posteriormente, estas amostras foram manipuladas, com o auxílio de uma tesoura de podar, para tamanhos entre 30 a 40 mm de comprimento, de acordo com a Norma CEN/TS 14774 – 2:2004 descrita no Anexo A.3. Para este processo de secagem na estufa a 105°C, utilizou-se uma massa de 50 g para cada amostra representativa em ambas as fracções, como se pode observar pela Figura 3 – 7.

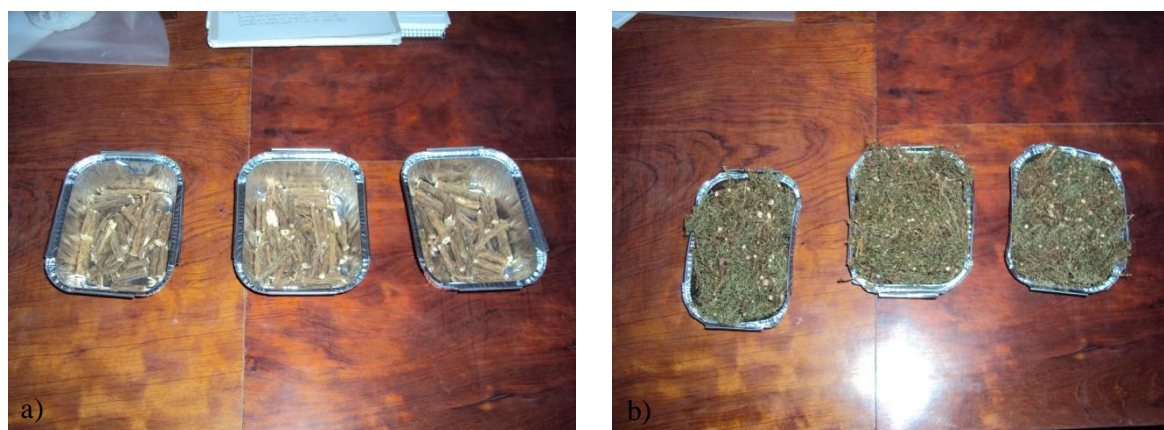


Figura 3 – 7. Amostras de biomassa levadas à estufa a 105°C: a) fracção de castanhos, b) fracção de verdes.

A secagem da biomassa na estufa a 105°C foi realizada em dois períodos diferentes. O primeiro com a duração de 2 horas onde o teor de humidade restante foi praticamente removido e o segundo período que teve a duração de 1 hora com o objectivo de remover completamente a humidade presente nas amostras de biomassa florestal (obtenção de uma massa constante).

O teor de humidade perdido durante o processo de secagem na estufa a 105°C é calculado pela razão entre a massa de água perdida durante a secagem na estufa e a massa de amostra de biomassa seca ao ar antes da estufa, dada pela equação 3.6.

$$w_{105}[\% bs_{ar}] = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \text{Equação n.º3.6}$$

onde,

$m_1$  – refere-se à massa do recipiente vazio [g].

$m_2$  – refere-se à massa do recipiente mais a amostra antes da secagem na estufa [g  $bs_{ar}$ ].

$m_3$  – refere-se à massa do recipiente mais a amostra depois da secagem na estufa [g  $bs$ ].

O teor de humidade total da biomassa corresponde ao somatório dos dois processos de secagem, ou seja, a secagem ao ar e a secagem na estufa determinados pelas equações 3.2 e 3.6, respectivamente. A humidade total é dada pela equação 3.7.

$$w_{wH}[\% btq] = w_0 + w_{105} \times \frac{(100 - w_0)}{100} \quad \text{Equação n.º3.7}$$

onde,

$w_0$  – refere-se à perda de humidade durante o processo de secagem ao ar [%  $btq$ ].

$w_{105}$  – refere-se à perda de humidade durante o processo de secagem na estufa a 105°C [%  $bs_{ar}$ ].

#### 3.2.4.5 TEOR DE CINZAS A 550°C

Uma das grandes problemáticas associadas à conversão termoquímica da biomassa, é o tratamento e destino a dar às cinzas provenientes destes sistemas de combustão. Muitos estudos têm sido realizados no âmbito desta problemática para se encontrar uma solução vantajosa, tanto a nível ambiental como económico.

A cinza como um produto dos sistemas de combustão, é constituído por material inerte e compostos inorgânicos que não são consumidos nestes. Aquando da combustão incompleta da biomassa, os voláteis são libertados na fase da pirólise obtendo-se no estado sólido uma mistura composta por material inorgânico (cinzas) e uma pequena percentagem de compostos orgânicos

resultantes da combustão incompleta (o chamado carbonizado ou mais conhecido por carbono fixo).

É um parâmetro importante no desenrolar deste presente trabalho, pois a sua composição irá permitir tirar conclusões acerca dos elementos da biomassa que são mais facilmente mobilizáveis pelo agente de lixiviação. É também importante a divisão da biomassa florestal em duas fracções distintas, permitindo avaliar o teor de cinzas presente em cada fracção.

Na determinação do teor de cinzas, as amostras de biomassa são sujeitas à combustão completa na mufla a uma temperatura de 550°C, sob condições rigorosamente controladas (presença de oxigénio em excesso). O teor de cinzas é calculado através da massa do resíduo remanescente após a combustão completa.

Depois de ter sido retirado o conteúdo de humidade presente nas amostras de biomassa (fracções de castanhos e de verdes originais; e fracções de castanhos e de verdes sujeitas ao tratamento por lixiviação), foram trituradas de uma forma sequencial terminando no tamanho mínimo de 0,25 mm, com a ajuda de um moinho de navalhas, como descrito na subsecção 3.2.2. O procedimento para a determinação do teor de cinzas teve como base a Norma CEN/TS 14775:2004 e encontra-se descrito no Anexo A.4.

Para a determinação do teor de cinzas, foi utilizada uma massa de aproximadamente 1 g para cada uma das amostras em estudo. Estas amostras foram incineradas de uma forma uniforme e progressiva, permitindo a libertação dos compostos voláteis antes da ignição. Assim, a temperatura da mufla foi elevada até aos 250°C por incrementos de 50°C de 10 em 10 minutos e permaneceu durante 1 hora a 250°C. Voltou-se a aumentar a temperatura até aos 300°C por intermédio de dois incrementos de 25°C. De seguida, aumentou-se para os 550°C com incrementos de 50°C e manteve esta temperatura durante 2 horas.

O teor de cinzas nas amostras de biomassa é calculado pela razão entre a massa de cinza após a combustão na mufla e a massa da amostra de biomassa seca antes da combustão. O teor de cinzas é definido pela equação 3.8.

$$A_d[\% bs] = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \text{Equação n.º 3.8}$$

onde,

$m_1$  – refere-se à massa do cadinho vazio [g].

$m_2$  – refere-se à massa do cadinho mais a amostra antes da combustão na mufla [g bs].

$m_3$  – refere-se à massa do cadinho mais a cinza depois da combustão na mufla [g bs].

#### 3.2.4.6 TEOR DE MATÉRIA VOLÁTIL A 900°C

No processo de gasificação, os voláteis são libertados durante a pirólise e há produção de um resíduo carbonoso constituído por cinza e carbono fixo (Silva, 2009). A biomassa contém elevados teores de voláteis e baixos teores de carbono fixo quando comparados com combustíveis fósseis, como o carvão. Isto faz da biomassa um biocombustível altamente reactivo mesmo a baixas temperaturas (Werther *et al.*, 2000; Loo e Koppejan, 2008; Khan *et al.*, 2009).

O conhecimento do teor de matéria volátil presente na biomassa florestal permite concluir acerca da qualidade da biomassa como biocombustível sólido. Este parâmetro é constituído por parte de matéria orgânica na qual é consumida nos sistemas de combustão para produção de energia. Esta parte da matéria orgânica não corresponde à totalidade presente na biomassa uma vez que a restante não sofre gasificação, vindo sob a forma de carbono fixo.

Para a determinação do teor de matéria volátil, as amostras de biomassa sofrem uma combustão incompleta na mufla a uma temperatura de 900°C, sob condições cuidadosamente controladas (ausência de oxigénio). O teor de voláteis é calculado através da perda da massa de amostra após a combustão incompleta.

Na determinação dos voláteis, usaram-se as mesmas amostras de biomassa seleccionadas para a determinação do teor de cinzas, sendo que estas sofreram também o mesmo processamento (amostras trituradas para o tamanho de 0,25 mm). O procedimento efectuado para a determinação dos voláteis teve como base a Norma CEN/TS 15148:2005 descrita no Anexo A.5.

Para este parâmetro, foram utilizados uns cadinhos especiais com tampa, precisamente para garantir uma atmosfera pobre em oxigénio. Foi usada uma massa de cerca de 1 g de amostra seca e colocada dentro do respectivo cadinho. Posteriormente, com a mufla a operar a uma temperatura de 900°C foram introduzidas os cadinhos permanecendo durante 7 minutos.

O teor de matéria volátil nas amostras de biomassa florestal é calculado pela razão entre a massa de amostra perdida durante a combustão na mufla e a massa da amostra de biomassa seca antes da combustão, dado pela equação 3.9.

$$v_d[\% bs] = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \text{Equação n.º 3.9}$$

onde,

$m_1$  – refere-se à massa do cadinho vazio [g].

$m_2$  – refere-se à massa do cadinho mais a amostra antes da combustão na mufla [g bs].

$m_3$  – refere-se à massa do cadinho mais o carbonizado depois da combustão na mufla [g bs].

O teor em carbono fixo presente nas amostras de biomassa é calculado pela diferença entre o total e a soma dos dois teores de cinzas e matéria volátil, calculados pelas equações 3.8 e 3.9, respectivamente. A equação para o teor em carbono fixo é dada pela equação 3.10.

$$C_d[\% bs] = 100 - (A_d + v_d) \quad \text{Equação n.º3.10}$$

onde,

$A_d$  – refere-se ao teor de cinzas das amostras de biomassa [% *bs*].

$v_d$  – refere-se ao teor de matéria volátil das amostras de biomassa [% *bs*].

#### 3.2.4.7 TEOR DE ELEMENTOS SOLÚVEIS DA BIOMASSA

Como já referido anteriormente, estes elementos influenciam o processo de combustão uma vez que estes poderão causar vários problemas de manutenção e operação, como corrosão, incrustação, formação de escórias e cinzas, emissão de gases tóxicos, entre outros problemas.

A concentração dos elementos solúveis da biomassa permite efectuar a quantificação dos elementos que são susceptíveis de serem removidos da biomassa, sendo estes mobilizados para a água durante o processo de lixiviação. Sendo assim, os estudos efectuados, numa primeira fase, para as amostras dos solúveis de biomassa e para o agente lixiviante (água destilada) e numa segunda fase para as amostras de cinzas provenientes da grelha de combustão, têm como principal objectivo comparar os resultados provenientes das amostras que foram sujeitas ao processo de lixiviação, com as que não sofreram qualquer tipo de tratamento.

Os elementos químicos estudados neste presente trabalho de investigação, para os não-metals foram os cloretos ( $Cl^-$ ), o Azoto de Kjeldahl ( $N_{org}$ ) e o fósforo total ( $P_{Total}$ ) e para os metais foram o Cálcio ( $Ca$ ), Magnésio ( $Mg$ ), Sódio ( $Na$ ) e Potássio ( $K$ ). Uma possível diminuição destes elementos nas amostras de biomassa florestal poderá levar a uma melhoria na qualidade da biomassa como biocombustível, bem como levar à redução dos problemas referidos em cima, como diminuição da produção de escórias e cinzas, diminuição da emissão de gases tóxicos e consequente diminuição da corrosão do equipamento.

O principal objectivo para a realização deste parâmetro no presente trabalho, prende-se com a necessidade de efectuar a extracção dos elementos solúveis presentes numa determinada amostra de biomassa, para posterior análise aos elementos referidos. Para a determinação do teor de elementos solúveis, as amostras de biomassa (original e lixiviadas) seleccionadas foram sujeitas ao mesmo processo de trituração descrito para a determinação do teor de cinzas, isto é, as amostras foram trituradas para um tamanho de 0,25 mm. O procedimento para a realização da extracção dos

elementos solúveis da biomassa encontra-se no Anexo A.6 e é baseado na Norma CEN/TS 15105:2005.

Para a realização do processo de extracção dos elementos solúveis da biomassa, foi usada uma massa de 2 g de amostra para um volume de 100 mL de água bidestilada, com excepção das análises feitas ao *CQO* e aos cloretos onde se usou uma razão de 1 g de amostra para 50 mL de água bidestilada. De seguida, estas soluções foram levadas à autoclave a uma temperatura de 120°C durante 60 minutos. Após o arrefecimento, as soluções foram sujeitas ao processo de centrifugação durante um tempo necessário para que fosse possível a extracção do seu sobrenadante. As amostras do sobrenadante foram acidificadas consoante o parâmetro em estudo e armazenadas no frigorífico a uma temperatura de 4°C. Na Tabela 3 – 3 encontram-se resumidos os diferentes volumes de amostra e de ácido usados, bem como o respectivo método de detecção usado para os diferentes parâmetros analisados.

**Tabela 3 – 3. Resumo para a determinação dos elementos solúveis da biomassa.**

<i>Parâmetro</i>	<i>V<sub>amostra</sub></i> [mL]	<i>Conservação</i>	<i>V<sub>ácido</sub></i> [mL]	<i>Método de detecção</i>	<i>Procedimento</i>
<i>CQO</i>	5,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,0	Refluxo colorimétrico	Anexo B.1
Cloretos ( <i>Cl<sup>-</sup></i> )	20,0	–	–	Eléctrodo selectivo de ião cloreto	Anexo B.2
Azoto Kjeldahl ( <i>N<sub>org</sub></i> )	25,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5 por litro	Macro de Kjeldahl	Anexo B.3
Fósforo ( <i>P<sub>Total</sub></i> )	50,0	HNO <sub>3</sub>	1,5 por litro	Adição do ácido ascórbico	Anexo B.4
Metais	50,0	HNO <sub>3</sub>	1,5 por litro	Espectroscopia	Anexo B.5

O teor do elemento *i* presente na fracção solúvel da biomassa (sobrenadante) é calculado pela razão entre a massa do elemento *i* na solução extraída (produto entre a concentração do elemento *i* e o volume da solução extraída) e a massa da amostra de biomassa seca, encontra-se descrito na equação 3.11.

$$C_i \left[ \frac{\text{mg elemento } i}{\text{kg biomassa bs}} \right] = \frac{c \times V}{m} \quad \text{Equação n.º3.11}$$

onde,

*c* – refere-se à concentração do elemento *i* na solução extraída [mg/L].

*V* – refere-se ao volume da solução extraída [mL].

*m* – refere-se à massa da amostra de biomassa seca [g bs].

*i* – refere-se ao parâmetro ou elemento analisado (*CQO*, *Cl<sup>-</sup>*, *N<sub>org</sub>*, *P<sub>Total</sub>* e Metais).

Para facilitar a interpretação dos resultados obtidos relativos aos teores dos vários parâmetros analisados, estes foram convertidos para percentagem de biomassa em base seca como é evidenciado na equação 3.12.

$$C'_i[\% \text{ biomassa bs}] = C_i[\text{ppm bs}] \times 10^{-4} \quad \text{Equação n.º3.12}$$

onde,

$C_i$  – refere-se ao teor do elemento  $i$  na fracção solúvel da biomassa [mg/kg biomassa  $bs$ ] ou [ppm  $bs$ ] calculado pela equação n.º3.11.

$C'_i$  – refere-se ao teor do elemento  $i$  na fracção solúvel da biomassa [% biomassa  $bs$ ].

### 3.2.5 ANÁLISE À ÁGUA DE LIXIVIAÇÃO E SOLÚVEIS DE BIOMASSA

Nesta etapa do trabalho laboratorial, são efectuadas várias análises aos parâmetros químicos referidos na Tabela 3 – 3. Tendo em conta que estas análises são muito importantes para a concretização dos objectivos propostos, estas foram executadas de uma forma sequencial tentando sempre respeitar ao máximo os protocolos descritos no Anexo B para que nada falhasse.

As amostras seleccionadas e submetidas para análise dos parâmetros atrás referidos foram:

- i. Quatro amostras compostas de água de lixiviação (fracção de castanhos para o 1º e 2º ciclos; e fracção de verdes para o 1º e 2º ciclos) conforme descrito na subsecção 3.2.3;
- ii. Quatro amostras dos solúveis de biomassa (biomassa original para as fracções de castanhos e de verdes; e biomassa sujeita a lixiviação para as fracções de castanhos e de verdes) conforme descrito na subsecção 3.2.4.7.

#### 3.2.5.1 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO (CQO)

Por definição, a carência química de oxigénio é definida como um parâmetro de avaliação da qualidade das águas que permite medir a quantidade de oxigénio consumido pelos microorganismos na degradação da matéria orgânica por acção de um agente oxidante químico com dicromato em meio ácido (Eaton *et al.*, 1995; Metcalf & Eddy *et al.*, 2003). As duas principais fracções de CQO são, o CQO particulado e o CQO solúvel. Dentro destas podem incluir: 1) CQO solúvel facilmente biodegradável, 2) CQO particulado lentamente biodegradável, 3) CQO solúvel não biodegradável e 4) CQO particulado não biodegradável (Metcalf & Eddy *et al.*, 2003).



O método usado para a determinação do *CQO* é designado por Método do refluxo colorimétrico sendo baseado no *Standard Methods*. Este é um método simples e rápido de executar e encontra-se descrito no Anexo B.1. Para além das soluções de dicromato e ácido sulfúrico utilizadas neste método, é usado um volume de amostra de 5 mL adicionado posteriormente a estas. As soluções, depois de bem agitadas, foram sujeitas ao processo de digestão a uma temperatura de 150°C durante 2 horas. Após arrefecimento, as soluções foram levadas ao espectrofotómetro para leitura das absorvâncias.

#### 3.2.5.2 CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS ( $CL^-$ )

Sendo estes compostos muito abundantes na natureza, é importante a sua análise pois estes encontram-se presentes em elevadas quantidades tanto na biomassa como também no próprio solo. Uma vez que estes compostos são facilmente mobilizados pela água, é de grande interesse o seu estudo na medida em que o simples tratamento da biomassa por lixiviação consegue elevadas eficiências de remoção deste composto e consequente melhoria da biomassa florestal como biocombustível sólido.

Elevados teores de cloretos presentes na biomassa poderão causar graves problemas técnicos como entupimento, corrosão dos tubos e equipamentos e incrustações nas centrais de combustão.

O método para a determinação da concentração dos cloretos nas amostras seleccionadas é designado por Método do eléctrodo selectivo de ião cloreto e encontra-se descrito no Anexo B.2. Tal como o método anterior, é um método simples e de fácil execução onde é mergulhado um eléctrodo nas soluções previamente preparadas e efectuada a leitura do potencial medido. O volume de amostra utilizado para este método é de 20 mL.

#### 3.2.5.3 CONCENTRAÇÃO DO AZOTO DE KJELDAHL ( $N_{ORG}$ )

Elementos como o azoto, essencial ao crescimento dos microorganismos, plantas e animais, são conhecidos como nutrientes ou bioestimulantes. Quantidades mínimas de outros componentes como o ferro são necessárias para o crescimento biológico, mas o azoto juntamente com o fósforo são os nutrientes de maior importância (Metcalf & Eddy *et al.*, 2003). Oliveira, 2007, afirma que este composto é um dos mais abundantes na natureza e que a biomassa tem capacidade de absorver cerca de 70% de compostos azotados. A química do azoto é relativamente complexa devido à existência de variados estados de oxidação que este composto pode assumir, sendo que o azoto orgânico corresponde a um desses estados.

O azoto orgânico é determinado analiticamente pelo método de Kjeldahl. A amostra é primeiramente fervida para eliminar o amoníaco e só depois é digerida. Quanto ao azoto total de Kjeldahl é determinado pela mesma forma que o azoto orgânico com excepção de que o amoníaco não é expelido antes da digestão. Portanto, o azoto de Kjeldahl resulta da soma entre o azoto orgânico e o azoto amoniacal (Metcalf & Eddy *et al.*, 2003).

No presente trabalho de investigação, o método usado foi baseado no *Standard Methods* e é designado por Método macro de Kjeldahl descrito no Anexo B.3. Ao contrário dos métodos anteriores, este é um método complexo, onde é dividido em 3 etapas: a digestão, a destilação e a determinação da concentração do azoto orgânico propriamente dita. A digestão corresponde à principal etapa deste método onde é usado um volume de amostra de 25 mL e adicionado a uma solução de digestão, é levada a digerir. Durante a digestão é seleccionada, numa primeira fase, a temperatura de 200°C para evaporar a água presente nas amostras e permitir que o azoto orgânico seja convertido na forma de amoníaco sobe a acção do calor e do ácido. Numa segunda fase da digestão é seleccionada a temperatura de 390°C para possibilitar a evaporação do ácido. Esta etapa termina quando a solução apresenta uma cor verde azulada límpida e transparente. Posteriormente, é iniciado o processo de destilação com a duração de 4 minutos onde é recolhido o destilado e efectuada a leitura do potencial por intermédio de um eléctrodo selectivo.

#### 3.2.5.4 CONCENTRAÇÃO DO FÓSFORO TOTAL ( $P_{TOTAL}$ )

Como já foi referido na subsecção anterior, o fósforo e o azoto são nutrientes de extrema importância para o crescimento de plantas e animais. O fósforo é um macronutriente mineral de extrema importância á vida e não se apresenta tóxico para os seres vivos. É um elemento que se encontra associado aos mecanismos fotossintéticos e consequente crescimento da biomassa e sendo um elemento que se apresenta mais escasso que outros, como o potássio ou o azoto, se não houvesse reciclagem deste nutriente por parte da biomassa, este poderia limitar o seu crescimento (Oliveira, 2007; Silva, 2007). As três principais e mais usuais formas de fósforo que se podem encontrar são ortofosfatos, polifosfatos e fosfato orgânico (Metcalf & Eddy *et al.*, 2003).

O método utilizado para a determinação da concentração do fósforo total presente nas amostras de água de lixiviação e nos solúveis da biomassa florestal encontra-se descrito no Anexo B.4 e é baseado no *Standard Methods*. Este método é designado por Método do ácido ascórbico onde as amostras são digeridas, com adição de ácidos clorídrico e nítrico concentrados, a uma temperatura de 85°C numa fase inicial e posteriormente a 95°C durante cerca de 2 horas. A digestão é efectuada para eliminar a matéria orgânica presente nas amostras e libertação do fósforo presente nas suas diversas formas para posterior análise a este. Outra etapa importante para a determinação da

concentração do fósforo total presente nas amostras, é a etapa da neutralização onde as amostras digeridas são neutralizadas com uma solução de  $NaOH$  e posteriormente é adicionado um reagente combinado (contém ácido ascórbico presente na sua constituição) para obtenção de uma coloração azul. Estas soluções são sujeitas à leitura da absorvância no espectrofotómetro.

Para a realização deste método, são usados volumes iniciais de 30 e 50 mL para as amostras de água de lixiviação e solúveis de biomassa, respectivamente.

#### 3.2.5.5 CONCENTRAÇÃO DE METAIS ( $Ca$ , $Mg$ , $K$ , $Na$ )

Os metais podem estar presentes em maiores ou menores concentrações na biomassa. A maioria dos metais são necessários para o crescimento biológico e na sua ausência poderia limitar o crescimento da biomassa. Por outro lado, a presença de qualquer metal em quantidades excessivas poderá acarretar vários problemas devido à sua toxicidade (Metcalf & Eddy *et al.*, 2003).

Os quatro elementos analisados no presente trabalho, são, em termos de necessidade para o crescimento biológico, dos metais mais importantes sendo designados de macronutrientes e encontram-se presentes em maiores quantidades na biomassa. O  $Ca$  e o  $Mg$  são classificados como metais alcalino-terrosos, enquanto o  $K$  e o  $Na$  são metais alcalinos.

O procedimento utilizado para a determinação da concentração destes metais presentes nas amostras de água de lixiviação e solúveis da biomassa florestal foi baseado no *Standard Methods* e encontra-se descrito no Anexo B.5. Para a execução deste procedimento, efectuou-se uma digestão semelhante à realizada para a determinação da concentração do fósforo, sendo as amostras sujeitas à digestão com adição dos ácidos clorídrico e nítrico. Terminada a digestão e após um repouso das soluções, estas foram levadas ao espectrofotómetro. Para o  $Ca$  e  $Mg$  procedeu-se à leitura das absorvâncias por espectroscopia de absorção atómica, e para o  $Na$  e  $K$  foi feita a leitura da intensidade por espectroscopia de emissão atómica.

#### 3.2.6 EXPERIÊNCIAS DE COMBUSTÃO

Tal como as anteriores etapas, as experiências de combustão realizadas correspondem a outra etapa no âmbito do presente trabalho.

Com o objectivo de averiguar o efeito da lixiviação nas características da biomassa como biocombustível sólido, efectuaram-se as experiências de combustão para permitir uma análise comparativa dos seus produtos da combustão, isto é, uma análise às cinzas provenientes da combustão e ao próprio efluente gasoso. Estas análises resultantes do processo de combustão

permitiram estudar se o processo de lixiviação se mostrou eficiente na medida em que os compostos inorgânicos eram emitidos em menor quantidade comparativamente com a combustão da biomassa original (sem tratamento).

Para isso, foram executadas quatro experiências de combustão, em laboratório, às amostras de biomassa referidas anteriormente, ou seja, por um lado as amostras de biomassa original para as fracções de castanhos e de verdes e por outro lado as amostras de biomassa sujeitas ao tratamento de lixiviação, também para ambas as fracções referidas. Estas amostras de biomassa florestal usadas nas experiências de combustão tiveram tratamentos distintos, tendo em conta que umas amostras permaneceram a secar no laboratório, as outras sofreram uma lixiviação como já referido na subsecção 3.2.3.

Antes do início de cada ensaio de combustão, estas mesmas amostras de biomassa florestal foram novamente pesadas com ajuda de uma balança de sensibilidade 0,5 g, sendo que as amostras de biomassa da fracção de castanhos (original e lixiviada) apresentavam uma massa de cerca de 1 kg ( $\pm 0,150$  kg) e as amostras de biomassa para a fracção dos verdes tinham uma massa de cerca de 0,7 kg ( $\pm 0,100$  kg).

O procedimento para a realização das experiências de combustão em laboratório foi o seguinte:

- i. Limpeza da câmara de combustão do fogão doméstico para evitar que cinzas provenientes de outros ensaios que misturem com a cinza produzida no ensaio de combustão realizado;
- ii. Pesagem do feixe de biomassa;
- iii. Preparação dos sistemas de amostragem e análise gasosa e amostragem da concentração de cloretos e amónia;
- iv. Colocação dos termopares para controlo da temperatura;
- v. Colocação do feixe de biomassa dentro da câmara de combustão;
- vi. Início do ensaio de combustão.

No início de cada experiência de combustão, era colocado a queimar um feixe de biomassa como pré-aquecimento da câmara de combustão do fogão doméstico, na qual se seguiu a introdução de novos feixes de biomassa e iniciada a monitorização de variáveis operatórias e recolha dos dados. A alimentação era efectuada de uma forma descontínua, isto é, a colocação de um novo feixe de biomassa era executada quando o anterior ficava em cinza, o que implicava a abertura da porta do fogão doméstico e consequente alteração na temperatura da câmara de combustão.

A data das quatro experiências de combustão realizadas no decorrer deste trabalho de investigação encontra-se apresentada na Tabela 3 – 4.

**Tabela 3 – 4. Resumo da data de realização das experiências de combustão.**

<i>Ensaio</i>	<i>Amostras de biomassa</i>	<i>Data</i>
1.º	Fracção de castanhos da biomassa original	21 de Julho de 2010
2.º	Fracção de castanhos da biomassa lixiviada	28 de Julho de 2010
3.º	Fracção de verdes da biomassa original	16 de Setembro de 2010
4.º	Fracção de verdes da biomassa lixiviada	21 de Setembro de 2010

Na Figura 3 – 8 estão patentes duas imagens referentes à fase de libertação dos voláteis no decorrer das experiências de combustão realizadas no fogão doméstico.



**Figura 3 – 8. Experiências de combustão realizadas em fogão doméstico: a) queima da fracção de verdes, b) queima da fracção de castanhos.**

A monitorização da temperatura em diversos pontos, durante a experiência de combustão, foi executada com recurso a seis termopares. Para a obtenção de uma evolução da temperatura, os termopares foram ligados ao sistema de aquisição de dados o que permitiu monitorizar em contínuo este parâmetro operacional em vários pontos em simultâneo durante a experiência.

Os locais onde se monitorizou a temperatura foram:

- i. Acima da câmara de combustão (verificação da temperatura do ar quente) ( $T_1$ );
- ii. Ao nível da grelha de combustão ( $T_2$ );
- iii. No interior da câmara de combustão ( $T_3$ );
- iv. À saída da câmara de combustão (início da conduta de exaustão) ( $T_4$ );
- v. A meio da conduta de exaustão (altura de 120 cm) ( $T_5$ );

vi. Final da conduta de exaustão (altura de 330 cm) ( $T_6$ ).

### 3.2.6.1 INFRA-ESTRUTURA EXPERIMENTAL DE COMBUSTÃO E EQUIPAMENTO AUXILIAR

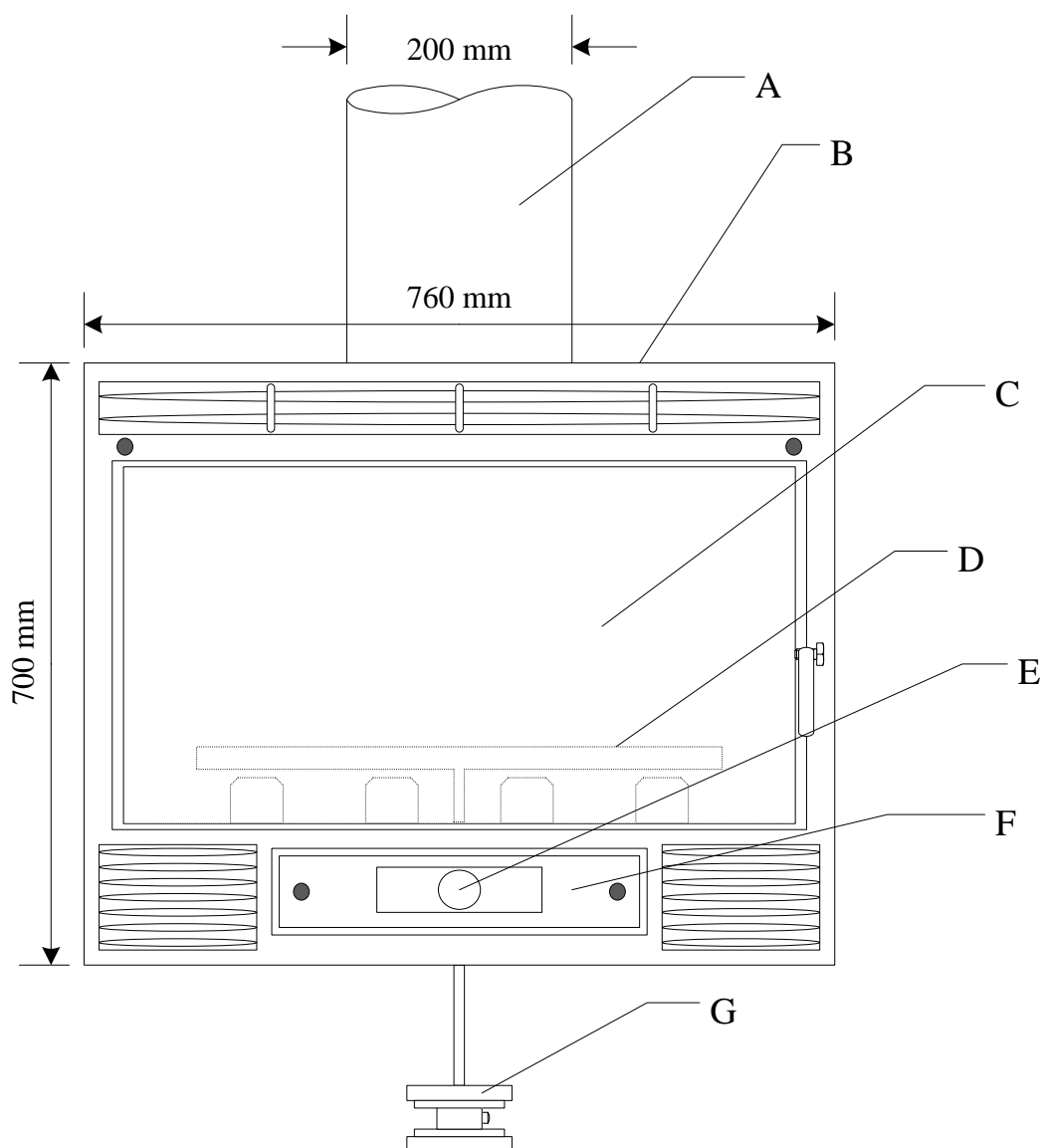
A infra-estrutura experimental utilizada neste presente trabalho de investigação incluía um fogão doméstico a biomassa vulgarmente designado por recuperador de calor com ventilação forçada. Esta infra-estrutura está instalada no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. Para além desta unidade onde se realiza a combustão da biomassa, fazem parte dela outros equipamentos auxiliares que, em conjunto com o fogão doméstico, permitiram a obtenção de resultados experimentais que levaram à caracterização das cinzas provenientes da combustão e do próprio efluente gasoso.

O fogão doméstico a biomassa utilizado no presente trabalho é da marca *Solzaima*, modelo Sahara e é fabricado em ferro fundido e aço inoxidável e possui uma classe de eficiência nível 1, isto é, numa gama de 1 a 4 este equipamento encontra-se na classe de maior eficiência, e possui uma série de características apresentadas na Tabela 3 – 5.

**Tabela 3 – 5. Características do fogão doméstico a biomassa. (Solzaima)**

<i>Potência de utilização [kW]</i>	<i>Consumo de lenha [kg/hora]</i>	<i>Emissões de CO (a 13% O<sub>2</sub>)</i>	<i>Emissões de CO<sub>2</sub> [%]</i>	<i>Potência nominal [kW]</i>	<i>Peso [kg]</i>	<i>Rendimento [%]</i>
9,8 – 18,2	2,3 – 4,3	0,83	11,1	14,0	108	74

Relativamente às principais dimensões deste equipamento, este possui um comprimento de 76 cm, 45 cm de largura e 70 cm de altura. A câmara de combustão do fogão doméstico tem 60 cm de comprimento, 34 cm de altura e 37 cm de largura. Na Figura 3 – 9 é apresentado de forma esquemática o fogão doméstico utilizado no presente trabalho.



**Figura 3 – 9. Representação esquemática do fogão doméstico a biomassa e seus constituintes. A – Conduta de exaustão, B – Fogão doméstico, C – Câmara de combustão, D – Grelha, E – Sensor de fluxo mássico, F – Caixa de recolha de cinzas e G – Célula de carga.**

A alimentação dos feixes de biomassa é feita de uma forma descontínua e manual, sendo esta introduzida directamente sobre uma grelha fixa que se encontra instalada na câmara de combustão. A grelha é uma estrutura em metal perfurado com um tamanho de 45 cm de comprimento (v. Figura 3 – 10.a)). Acoplada a esta, encontra-se uma célula de carga que está ligada ao sistema de controlo e aquisição de dados e que permite a monitorização em contínuo da evolução da massa dos feixes de biomassa durante o ensaio de combustão (v. Figura 3 – 10.b)).

Um outro equipamento auxiliar muito importante é o sensor de fluxo mássico (v. Figura 3 – 10.c)). Este aparelho da marca Kurz, tem como finalidade permitir a monitorização em contínuo do caudal

de ar admitido na câmara de combustão. O tubo de entrada de ar de combustão possui um diâmetro de 6 cm e tem um comprimento de 56 cm.



**Figura 3 – 10. Constituintes do fogão doméstico a biomassa: a) Grelha de combustão, b) Célula de carga, c) Sensor de fluxo mássico e d) Caixa de recolha das cinzas.**

Aquando do ensaio de combustão, existem dois equipamentos que permitem, por um lado, fazer a recolha das cinzas e, por outro, o transporte dos gases de exaustão. Estas duas unidades auxiliares são a caixa ou gaveta de recolha das cinzas e o tubo dos gases de exaustão. A primeira encontra-se por baixo da câmara de combustão e facilita a deposição das cinzas provenientes da combustão da biomassa, que vão sendo depositadas no interior da caixa (v. Figura 3 – 10.d)). Já a segunda, para além de permitir o transporte dos gases de exaustão, vai possibilitar a diminuição da temperatura dos gases para posterior análise.

O tubo de exaustão dos gases é constituído por duas secções. A primeira é denominada por conduta de exaustão (chaminé) e apresenta um diâmetro de 20 cm e uma altura de 330 cm, na qual se encontra revestida, nos primeiros 103 cm, com lã cerâmica por uma questão de segurança relacionada com a elevada temperatura da conduta. Logo acima desta, situa-se a segunda secção do tubo que é chamada de conduta de diluição. Esta, em toda a sua extensão, tem um diâmetro igual ao da conduta de exaustão, com excepção da secção de entrada que é ligeiramente mais larga (22 cm de diâmetro), e possui um comprimento total de cerca de 10,5 m. Entre estas duas condutas



existe um espaço que tem como objectivo a entrada de ar ambiente para arrefecimento do efluente gasoso. A extremidade final da conduta de diluição está ligada a um ventilador que mantém o tubo em depressão e que possibilita a extracção dos gases para a atmosfera. O sistema foi projectado de modo a não influenciar o caudal de ar admitido na câmara de combustão. Na Figura 3 – 11 encontra-se representado um esquema do tubo de exaustão.

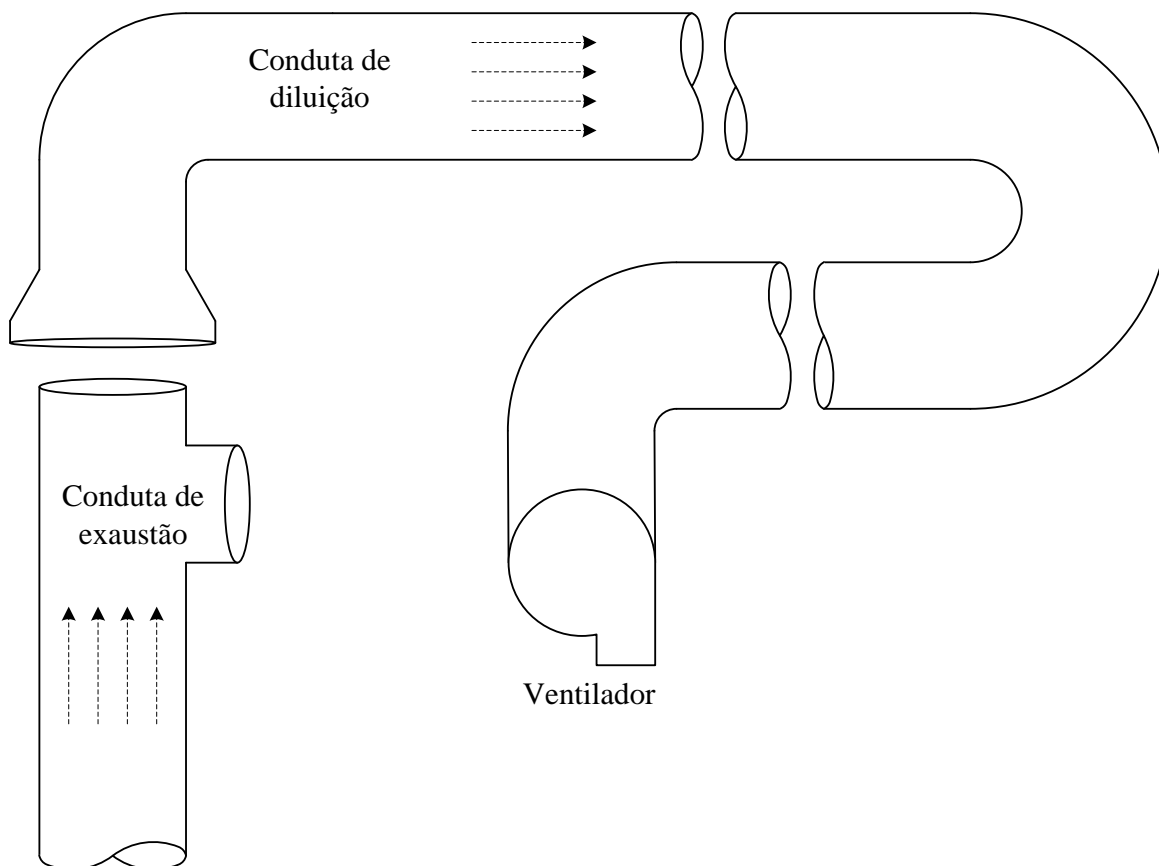


Figura 3 – 11. Representação esquemática das condutas de exaustão e diluição.

### 3.2.6.2 SISTEMA DE AMOSTRAGEM DE CLORETOS E AMÓNIA NOS GASES DE COMBUSTÃO

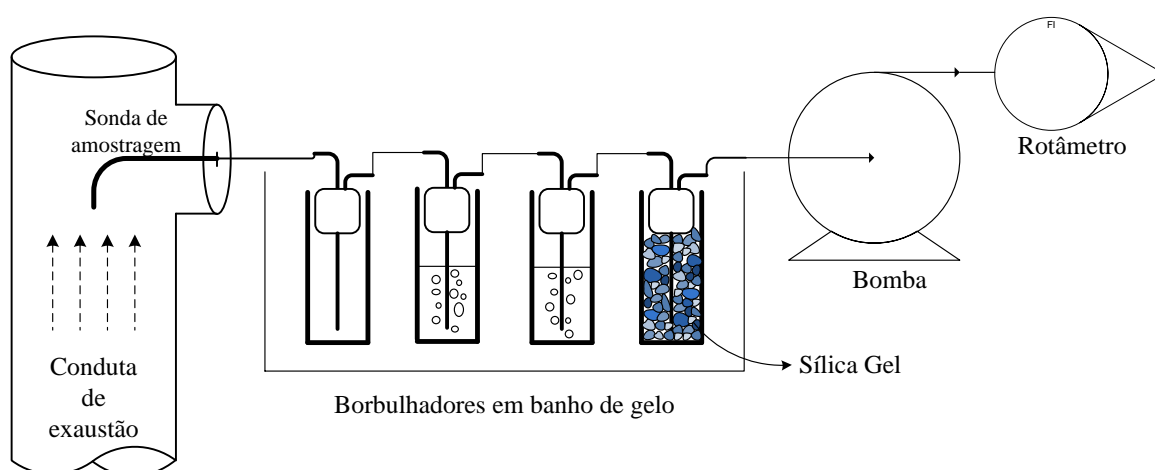
A presença de cloretos na biomassa em grandes quantidades acarreta vários problemas técnicos, como já foi visto. Este composto está directamente relacionado com a presença de  $HCl$  na fase gasosa. A presença de  $HCl$  e outros compostos como  $NaCl$  e  $KCl$  no efluente gasoso provocam graves problemas relacionados com a corrosão e incrustações (Dayton *et al.*, 1999; Nielsen *et al.*, 2000). Já as principais espécies azotadas, na sua maioria, vêm na forma de  $NH_3$  e  $HCN$ . Estas sofrem decomposições e são oxidadas pelo oxigénio para formar compostos de  $NO$  e  $NO_x$ . O  $NH_3$  é um composto responsável pelas emissões de  $NO_x$ , sendo um precursor do  $NO_x$  (Werther *et al.*, 2000).

Uma vez que estes dois compostos ( $Cl^-$  e  $NH_3$ ) são emitidos em grandes quantidades, durante a combustão da biomassa, é conveniente a determinação das respectivas concentrações nos gases de exaustão para as amostras em estudo, com objectivo de analisar se o processo de lixiviação se mostrou eficaz na remoção destes compostos para a água, sendo estes compostos emitidos em menor escala durante a combustão.

A amostragem para a determinação da concentração dos cloretos e da amónia nos gases de exaustão, foi efectuada no final da conduta de exaustão, ou seja, a uma altura de 3,3 m. Estas amostragens foram montadas em paralelo conforme descrito no protocolo presente no Anexo A.8 e foi realizado com base nos procedimentos de amostragem da EPA (*Environmental Protection Agency*).

O sistema de amostragem para os cloretos e para a amónia foi montado de uma forma sequencial como é ilustrado na Figura 3 – 12. O procedimento para a montagem do trem de amostragem foi o seguinte:

- i. Começou-se por introduzir a sonda de amostragem no interior na conduta de exaustão de modo a ficar centrada no tubo;
- ii. Por intermédio de um tubo de teflon, efectuou-se a ligação desta ao primeiro borbulhador;
- iii. Os quatro borbulhadores são colocados em série dentro de um recipiente com gelo e conectados entre si através de tubos de silicone;
- iv. Usando um tubo de teflon estabeleceu-se a ligação entre o último borbulhador e a bomba;
- v. Por fim, a bomba foi conectada a um rotâmetro.



**Figura 3 – 12. Representação esquemática da montagem do trem de amostragem.**

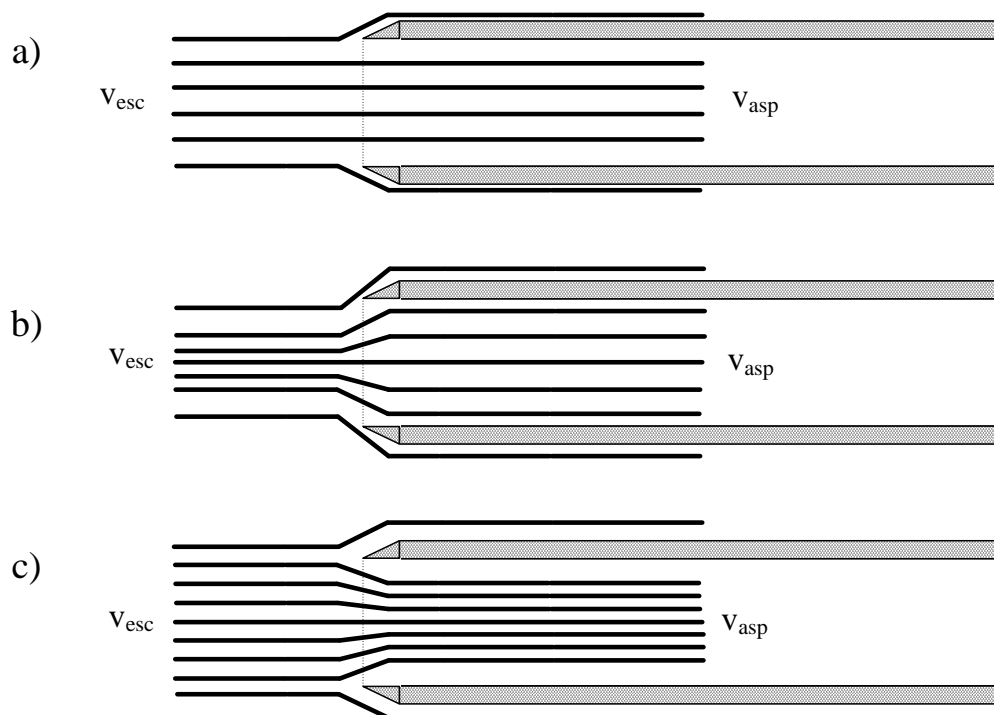
Os quatro borbulhadores em série encontram-se mergulhados num banho de gelo para permitir o arrefecimento dos gases de exaustão e ajudar na transferência dos compostos em estudo do gás para o líquido presente nos borbulhadores. O borbulhador inicial encontra-se vazio para a condensação da água presente no gás, ao segundo e terceiro borbulhadores são adicionados 50 mL de uma solução, sendo que no caso da amostragem das emissões de cloretos é adicionado uma solução de  $NaOH$  0,1N e para a amostragem das emissões de amónia é acrescentado uma solução de  $H_2SO_4$  0,1N. Ao quarto e último borbulhador é adicionado sílica gel para garantir que o caudal de amostragem se encontra seco. À saída do conector do último borbulhador é ainda colocado um filtro de lã cerâmica para evitar a contaminação da bomba com partículas provenientes do efluente gasoso.

Terminado o ensaio de combustão, as soluções presentes nos segundo e terceiro borbulhadores foram sujeitas à análise de laboratório. Para a determinação da concentração de cloretos nos gases de exaustão foi utilizado o método do eléctrodo selectivo de ião cloreto que se encontra referido no Anexo B.2. A concentração da amónia nos gases de exaustão foi determinada pelo método do eléctrodo selectivo de amónia que está descrito no Anexo B.6.

No final da linha de amostragem, ligado a uma bomba, encontra-se um rotâmetro cujo objectivo é permitir controlar o caudal de amostragem necessário para a obtenção de condições isocinéticas (manter um caudal constante ao longo do tempo de amostragem).

#### **3.2.6.2.1 Determinação do caudal de amostragem**

O procedimento de amostragem para a determinação de cloretos e amónia baseia-se em pressupostos de uma amostragem isocinética, isto é, é necessário garantir que a velocidade de aspiração no orifício da sonda de amostragem fosse idêntica à velocidade do escoamento na conduta de exaustão ( $v_{asp} = v_{esc}$ ) (fenómeno a) da Figura 3 – 13). Uma amostragem em condições sub-isocinéticas (fenómeno b) da Figura 3 – 13) ou em condições sobre-isocinéticas (fenómeno c) da Figura 3 – 13) podem levar a alterações significativas na amostragem de cloretos e amónia. A condição de sub-isocineticismo ocorre quando a velocidade de amostragem (aspiração) no orifício da sonda é inferior à velocidade do escoamento gasoso na conduta de exaustão, levando a uma divergência das linhas de corrente do gás de exaustão não entrando no orifício da sonda parte importante do efluente que se pretenda analisar. Já em condições sobre-isocinéticas, a velocidade de aspiração é superior à velocidade do escoamento fazendo com que o gás de exaustão convirja no orifício da sonda de amostragem e aumentando assim a concentração do gás para análise (Matos e Pereira, 2007; Araújo, 2008).



**Figura 3 – 13. Representação esquemática das condições isocinéticas. (Adaptado de Araújo, 2008, Matos e Pereira, 2007)**

Alguns problemas podem ocorrer durante este procedimento de amostragem, uma vez que esta análise apresenta uma elevada sensibilidade o que poderá influenciar os resultados finais. Dificuldades em garantir uma velocidade de amostragem idêntica à velocidade do escoamento na conduta de exaustão e ligeiras variações no caudal de amostragem são exemplos de alguns problemas encontrados durante a realização desta amostragem.

A determinação do caudal de amostragem do gás foi executada em duas etapas:

- i. A primeira etapa consistiu em efectuar a calibração dos dois rotâmetros utilizados no sistema de amostragem com a ajuda de um contador de gás húmido (*CGH*). O *CGH* ligado a uma bomba e ao rotâmetro permitiu obter uma recta de calibração que expressa a relação entre o caudal de gás no *CGH* e a altura do flutuador no rotâmetro.
- ii. Na segunda etapa efectuou-se o cálculo do caudal de amostragem, sendo para isso necessário efectuar alguns pressupostos:
  1. O caudal volumétrico de ar admitido na câmara de combustão encontra-se em condições normais ( $P_N = 1,01325 \times 10^5 Pa$ ,  $T_N = 273 K$ ), sendo admitido um caudal de 25 e 30  $Nm^3/h$ ;
  2. O caudal volumétrico de ar admitido na câmara de combustão é idêntico ao caudal dos gases de exaustão ( $G_{v1} = G_{v2}$ );

3. Na conduta de exaustão, onde se efectuou a amostragem, foi assumida uma pressão igual à pressão atmosférica e uma temperatura de 200°C ( $T_2$ );
4. A conduta de exaustão e a sonda de amostragem apresentam um diâmetro interno de 200 ( $d_2$ ) e 6 mm ( $d_3$ ), respectivamente.

Com estes pressupostos, procedeu-se à determinação do caudal de amostragem através da seguinte sequência de cálculo:

Considerando que os gases de combustão se comportam como gases perfeitos e sabendo que o caudal de ar admitido na câmara de combustão é igual ao caudal dos gases de combustão, vem:

$$G_{v2} \left[ \frac{m^3}{h} \right] = G_{v1} \left[ \frac{Nm^3}{h} \right] \times \frac{T_2}{T_N} \quad \text{Equação n.º3.13}$$

onde,

$G_{v2}$  – refere-se ao caudal volumétrico dos gases de combustão nas condições do escoamento gasoso [ $m^3/h$ ].

$G_{v1}$  – refere-se ao caudal volumétrico do ar admitido na câmara de combustão nas condições normais [ $Nm^3/h$ ].

$T_2$  – refere-se à temperatura dos gases de combustão [K].

$T_N$  – refere-se à temperatura nas condições de referência (normais) [K].

O termo da pressão foi eliminado da equação pois foi considerado que os gases de combustão se apresentavam à pressão atmosférica, daí a razão entre a pressão nas condições normais e a pressão na conduta de exaustão ( $P_N/P_2$ ) ser igual a 1.

Após o cálculo do caudal dos gases de combustão na conduta de exaustão, procedeu-se à determinação da velocidade do escoamento gasoso pela equação 3.14.

$$v_2 \left[ \frac{m}{h} \right] = \frac{G_{v2} \left[ \frac{m^3}{h} \right]}{A_2 [m^2]} = \frac{G_{v2} \left[ \frac{m^3}{h} \right]}{\pi \times \left( \frac{d_2}{2} \right)^2} \quad \text{Equação n.º3.14}$$

onde,

$v_2$  – refere-se à velocidade do escoamento gasoso [m/h].

$A_2$  – refere-se à área da secção da conduta de exaustão [ $m^2$ ].

$d_2$  – refere-se ao diâmetro da conduta de exaustão [m].

Então, com o objectivo de garantir uma amostragem isocinética, efectuou-se o cálculo para o caudal de amostragem nas condições do escoamento gasoso pela equação 3.15.

$$G_{v3} \left[ \frac{m^3}{h} \right] = A_3 [m^2] \times v_2 \left[ \frac{m}{h} \right] = \pi \times \left( \frac{d_3}{2} \right)^2 \times v_2 \left[ \frac{m}{h} \right] \quad \text{Equação n.º3.15}$$

onde,

$G_{v3}$  – refere-se ao caudal de amostragem nas condições do escoamento gasoso [ $m^3/h$ ].

$A_3$  – refere-se à área da secção da sonda de amostragem [ $m^2$ ].

$d_3$  – refere-se ao diâmetro da sonda de amostragem [m].

Por fim, o caudal de amostragem nas condições de amostragem (temperatura ambiente) é dado pela equação 3.16.

$$G'_{v3} \left[ \frac{L}{min} \right] = \left( G_{v3} \left[ \frac{m^3}{h} \right] \times 10^3 \left[ \frac{L}{m^3} \right] \times \frac{1}{60} \left[ \frac{h}{min} \right] \right) \times \frac{T_{amb}}{T_2} \quad \text{Equação n.º3.16}$$

onde,

$G'_{v3}$  – refere-se ao caudal de amostragem nas condições de amostragem [L/min].

$T_{amb}$  – refere-se à temperatura ambiente (298 K).

Adquirido este valor para o caudal de amostragem e com as rectas de calibração obtidas para cada rotâmetro, foi possível determinar a altura do flutuador do rotâmetro para que a amostragem de cloretos e de amónia obedecesse aos pressupostos de amostragem isocinética atrás referidos. Durante o ensaio de combustão, foi possível regular a altura do flutuador para cada rotâmetro com o intuito minimizar os problemas relacionados com as variações do caudal de amostragem.

### 3.2.6.3 SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA

O sistema de amostragem e análise gasosa para a determinação das concentrações de alguns gases presentes no efluente gasoso resultante do processo de combustão da biomassa florestal encontra-se instalado no laboratório no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. Matos (1995) e mais recentemente Tarelho (2001) descrevem de uma forma detalhada este sistema de amostragem e análise gasosa que foi utilizado.

Para este presente trabalho de investigação foi utilizado este mesmo sistema de amostragem e análise gasosa, no entanto, houve a necessidade de efectuar algumas adaptações, tendo em consideração o tipo de estudo que se desejava desenvolver.

O sistema de amostragem e análise gasosa usado no presente trabalho é composto por um conjunto de três analisadores automáticos de gás, seis termopares, um conjunto de Unidades de Controlo e Distribuição de gás (*UCD*'s) e por fim uma sonda de amostragem de gás. Na Figura 3 – 14 está ilustrado o sistema de amostragem e análise gasosa.

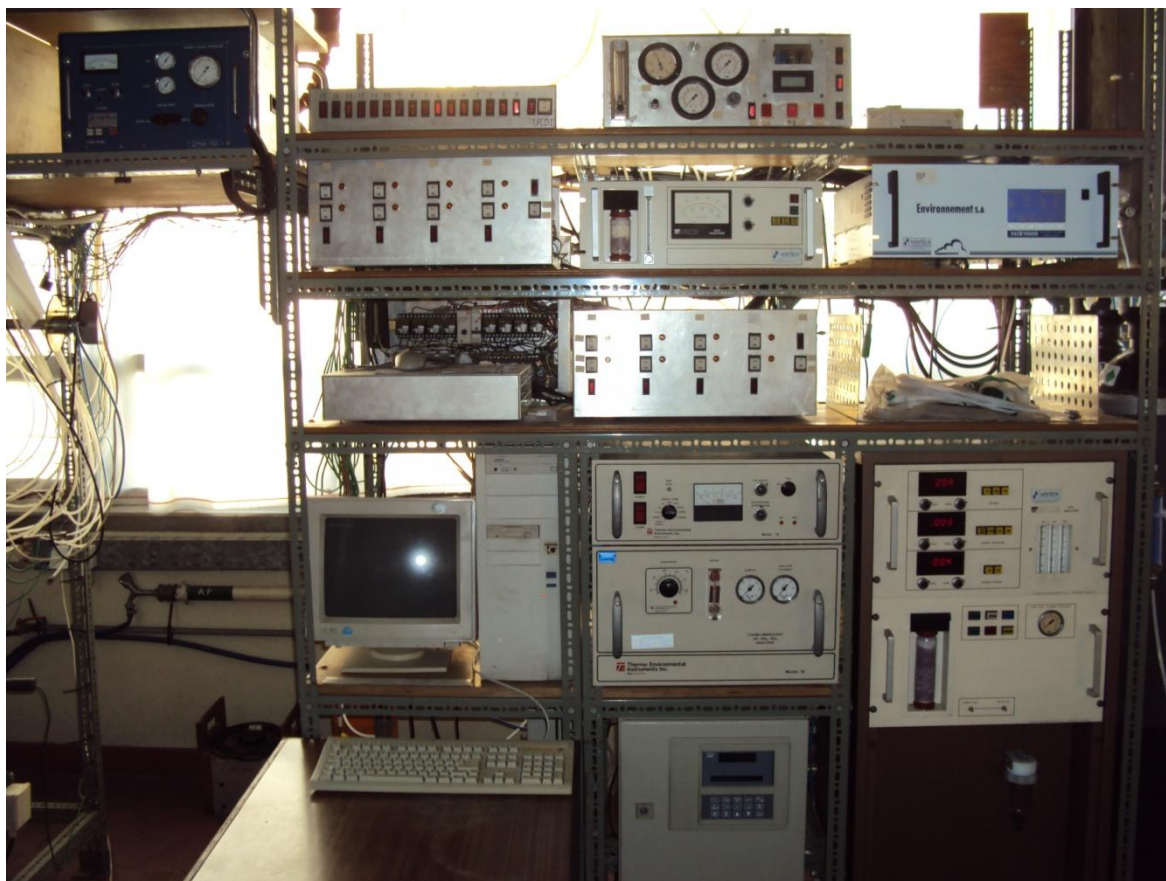


Figura 3 – 14. Sistema de amostragem e análise gasosa conectado ao sistema de aquisição de dados.

Os analisadores automáticos de gás, que compõem o sistema de amostragem, apresentam como principal finalidade a medição da composição do efluente gasoso. Os analisadores automáticos utilizados foram, um analisador de  $O_2$  (paramagnético, modelo ADC 02 – 700 com um módulo Servomex), um analisador de  $CO$ , um analisador de  $CO_2$  (infravermelho não dispersivo, modelo Environnement S.A., MIR 9000) e um analisador de hidrocarbonetos totais (Dina – Fid parcialmente aquecido, modelo SE – 310). Estes aparelhos eram sujeitos a calibração regularmente, antes da realização do ensaio de combustão, através de um gás de concentração conhecida. As unidades de concentração fornecidas por estes analisadores são expressas em *ppm* ou em percentagem (%v).

O mesmo sistema de amostragem gasosa inclui ainda quatro Unidades de Controlo e Distribuição (*UCD0*, *UCD1*, *UCD2* e *UCD3*). Estas *UCD*'s têm como finalidade, amostrar e distribuir os vários tipos de gases (amostra, zero e calibração) pelos analisadores automáticos. No início do sistema,

encontra-se uma unidade electropneumática de multiplexagem do gás (*UCD1*) que recebe o gás de amostra (*GA*) proveniente da sonda de amostragem e, por sua vez, ligada à *UCD1* encontra-se uma unidade electropneumática de condicionamento da amostra (*UCD0*). Esta última, contém mecanismos de retenção de partículas e humidade residual, de monitorização e regulação de caudal de amostragem e de pressurização (bomba de amostragem gasosa).

A jusante da *UCD0* encontram-se outras duas unidades electropneumáticas (*UCD2* e *UCD3*), onde a amostra de gás seco é distribuída em paralelo proveniente da *UCD0*. As unidades *UCD2* e *UCD3* estabelecem a ligação aos diferentes analisadores automáticos de gás anteriormente descritos e permitem, não só alimentar um analisador ou um grupo de analisadores com gás amostra, como também permitem a presença de azoto (gás zero) nos analisadores quando estes não se encontram em amostragem, assim como efectuar as devidas calibrações aos equipamentos (Tarelho, 2001).

Quando o sistema de encontra em fase de amostragem apresenta algumas limitações relacionadas com a deposição de partículas à entrada da sonda de amostragem, pelo que o caudal de gás amostra não deve exceder os 2 L/min (Tarelho, 2001).

Como mencionado anteriormente, foi efectuada a monitorização da temperatura por intermédio de seis termopares. A descrição dos locais de amostragem da temperatura encontra-se descrita na subsecção 3.2.6. Os termopares utilizados são do tipo K (*Ni – CrNi*), embainhados numa manga com 1,5 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento. Estes estão fisicamente ligados a um circuito electrónico de multiplexagem instalado na Unidade de Comando Electrónico (*UCE1*) que se encontra integrado no sistema de aquisição de dados (Tarelho, 2001) (v. Figura 3 – 15).



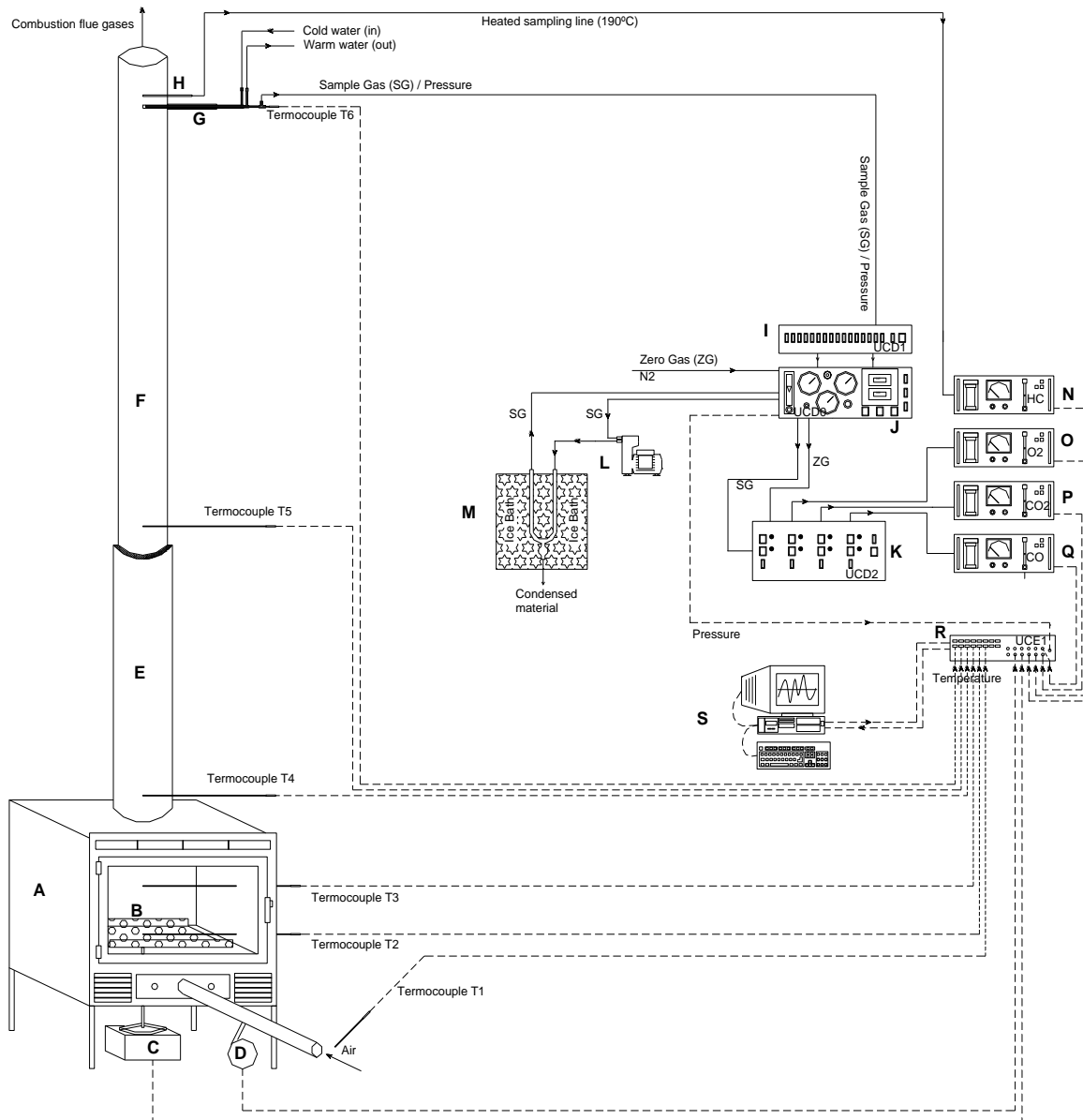


Figura 3 – 15. Representação esquemática da instalação experimental de combustão.

A monitorização automática da composição gasosa no gás de exaustão foi realizada num único local por intermédio de uma sonda de amostragem. A sonda utilizada na amostragem gasosa é arrefecida a água e possui um filtro de partículas que se encontra mergulhado em gelo para condensação de alcatrões e ainda, na extremidade oposta (situada no interior da conduta), um filtro de lã cerâmica para a filtragem de partículas. Esta sonda possui também um termopar inserido na própria sonda para a leitura da temperatura e ainda um sistema de refrigeração que permite o seu arrefecimento. Esta amostragem foi executada no final da conduta de exaustão a uma altura de 3,3 m, como se pode observar pela Figura 3 – 16.

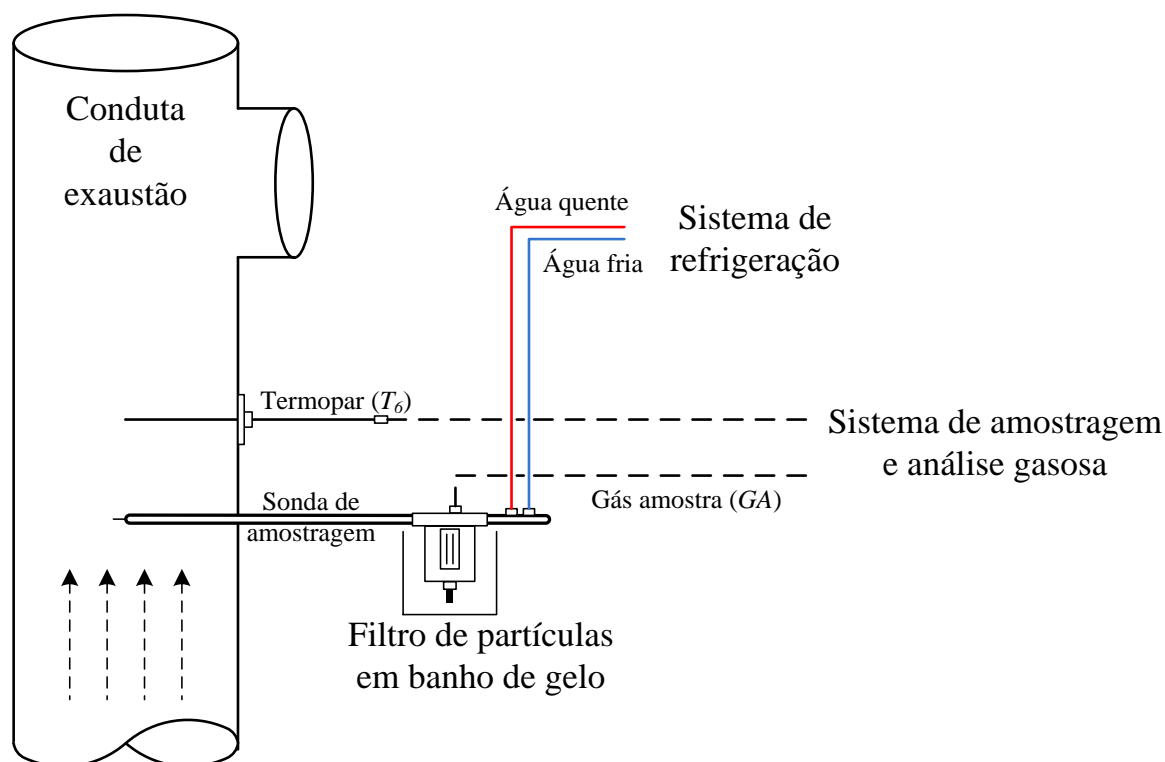


Figura 3 – 16. Representação esquemática da localização da sonda de amostragem.

### 3.2.7 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS DE COMBUSTÃO DA BIOMASSA

À medida que se desenrolou o ensaio de combustão, as cinzas provenientes da combustão da biomassa florestal acumulavam-se na própria grelha ou então depositavam-se no interior da gaveta de recolha de cinzas. Terminado o ensaio de combustão e depois de arrefecidas as cinzas, foi efectuada a sua recolha para posterior análise laboratorial.

Numa primeira fase foi executada a análise granulométrica, e posteriormente foi realizada a determinação do teor de inqueimados presente nas cinzas e a determinação do teor de elementos inorgânicos.

#### 3.2.7.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA ÀS CINZAS

As cinzas, como um produto resultante da combustão da biomassa, são uma séria preocupação devido aos vários problemas técnicos que podem causar no equipamento e consequente alteração no seu desempenho.

Por outro lado, as cinzas provenientes dos sistemas de combustão apresentam grandes vantagens podendo ser utilizadas em diversas indústrias, sendo para isso necessário obedecer a determinadas especificações relativas à sua composição e granulometria (Abelha, 2005).

Com o objectivo de poder estudar e obter informação mais detalhada das cinzas resultantes das experiências de combustão realizados em laboratório, procedeu-se a um tratamento inicial das amostras de cinzas que consistiu em separar a amostra em várias fracções de diâmetros diferentes.

As cinzas emitidas pelo processo de combustão da biomassa possuem diferentes características físicas e químicas dependendo do tipo de biomassa a usar como combustível. Depois de recolhidas, as quatro amostras de cinzas provenientes das experiências de combustão realizadas em laboratório foram sujeitas à análise granulométrica, de forma a caracterizar a população de partículas que compõem cada uma das amostras em estudo.

Recorreu-se a uma técnica experimental para a análise da distribuição por tamanhos que consistiu na avaliação da massa de partículas existentes nas diferentes gamas de tamanhos granulométricos, isto é, a análise granulométrica foi efectuada em termos de uma distribuição de frequências ponderais (frequência de ocorrência em massa,  $g_i$ ) onde a medida adoptada em cada classe de tamanhos foi a massa de partículas (Matos e Pereira, 2007).

A análise granulométrica foi executada manualmente mediante crivagem a seco, sendo necessário recorrer a peneiros de uma marca alemã *RETSCH* com malha quadrada em aço inox *ASTM*. Foram utilizados quatro peneiros de tamanhos 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mm das quais resultaram cinco classes de tamanhos:

- i.  $0 < d < 0,5$  mm;
- ii.  $0,5 < d < 1,0$  mm;
- iii.  $1,0 < d < 2,0$  mm;
- iv.  $2,0 < d < 4,0$  mm;
- v.  $d > 4,0$  mm.

Após a separação das amostras de cinzas pelas várias classes granulométricas referidas, foram preservadas em sacos de plásticos hermeticamente fechados e identificados. De seguida, para obter a fracção ponderal para cada classe granulométrica, estas amostras foram pesadas com ajuda de uma balança electrónica de sensibilidade 0,5 mg. A fracção ponderal ( $g_i$ ) corresponde à razão entre a massa de partículas com dimensão compreendida entre  $dp_i$  e  $dp_{i-1}$  e a massa total de partículas da mistura (Adaptado de Matos e Pereira, 2007). Esta foi obtida através da equação 3.17.

$$g_i[\%] = \frac{m_i}{\sum m_i} \times 100 \quad \text{Equação n.º3.17}$$

com

$$\sum_{i=1}^k g_i = 1 \quad \text{Equação n.º3.18}$$

### 3.2.7.2 TEOR DE INQUEIMADOS

O teor de inqueimados não é mais do que material que não foi oxidado termicamente nos sistemas de combustão. Os inqueimados surgem como resultado da combustão incompleta, devido a alguns factores tais como, a baixa temperatura de combustão, uma mistura insuficiente entre o ar de combustão e o biocombustível sólido e também devido ao reduzido tempo de residência (Werther *et al.*, 2000; Khan *et al.*, 2009).

Os inqueimados podem surgir na forma de gases de combustão, emitidos em elevadas concentrações como monóxido de carbono (*CO*), hidrocarbonetos (*HC*) ou hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (*PAH*), ou sob a forma de partículas presentes nas cinzas de combustão. Werther *et al.* (2000) afirma ainda que o elevado teor de matéria volátil presente na biomassa e a necessidade de manter as temperaturas abaixo do ponto de fusão das cinzas na câmara de combustão, são dois importantes aspectos a ter em conta para as elevadas concentrações de inqueimados emitidos durante o processo de combustão.

Para a determinação do teor de inqueimados, as amostras de cinzas provenientes da grelha são sujeitas à combustão completa na mufla a uma temperatura de 550°C, sob condições rigorosamente controladas. O teor de inqueimados é calculado através da massa do resíduo que se volatilizou após a combustão completa. O procedimento para a determinação do teor de inqueimados nas cinzas provenientes da grelha teve como base a Norma CEN/TS 14775:2004 e encontra-se descrito no Anexo A.4.

Para a realização da determinação do teor de inqueimados, foi utilizada uma massa de cinzas de cerca de 1 g para cada amostra, sendo posteriormente colocadas dentro da mufla fria e elevada a temperatura da mesma até à temperatura de 550°C seguindo exactamente o mesmo procedimento adoptado para a determinação do teor de cinzas.

O teor de inqueimados é calculado pela diferença entre a unidade e a massa de resíduo remanescente após a combustão completa na mufla, onde esta massa de resíduo remanescente corresponde à razão entre a massa de cinza após a combustão na mufla e a massa da amostra de cinza seca antes da combustão na mufla. A equação 3.19 expressa o teor de inqueimados:

$$U_d[\% bs] = \left[ 1 - \left( \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \right) \right] \times 100 \quad \text{Equação n.º3.19}$$

onde,

$m_1$  – refere-se à massa do cadinho vazio [g].

$m_2$  – refere-se à massa do cadinho mais a amostra de cinza antes da combustão na mufla [g bs].

$m_3$  – refere-se à massa do cadinho mais a cinza depois da combustão na mufla [g bs].

### 3.2.7.3 TEOR DE ELEMENTOS INORGÂNICOS NAS CINZAS

A composição das cinzas provenientes do sistema de combustão é um parâmetro de extrema importância. O seu conhecimento é o primeiro passo para uma escolha adequada do sistema de combustão a usar e das condições de combustão para um determinado biocombustível (Werther *et al.*, 2000). A composição das cinzas depende de vários factores, como por exemplo, a espécie em estudo, as condições do solo onde foi cultivada essa mesma espécie e também da própria temperatura de combustão (Mahmoudkhani *et al.*, 2007).

Como já mencionado anteriormente, elementos como o Magnésio, Cálcio, Potássio e Sódio estão presentes em quantidades significativas nas cinzas de biomassa na forma de sais e óxidos. Elementos inorgânicos como o Potássio, influenciam negativamente o processo de combustão de biomassa, baixando a temperatura de fusão das cinzas e consequentemente acarretando graves problemas de operação, como a formação de depósitos, incrustações, corrosão do equipamento, entre outros (Oberberger *et al.*, 1997; Werther *et al.*, 2000).

Após a realização do teor de inqueimados nas cinzas provenientes da grelha, estas mesmas amostras foram sujeitas a uma digestão ácida. Para a determinação do teor de elementos inorgânicos nas cinzas de combustão, colocou-se uma massa de 20 mg de cinza num copo de digestão em teflon, adicionando, de seguida, os devidos reagentes com o objectivo de solubilizar os elementos presentes nas amostras de cinzas. A digestão ácida foi realizada em duas fases, ocorrendo numa primeira fase a uma temperatura de 100°C com refluxo durante 24 horas e numa segunda fase, a 120°C sem refluxo durante cerca de 2 a 3 horas. O procedimento para a determinação do teor dos elementos inorgânicos na cinza está descrito no Anexo A.7 e teve como base a Norma CEN/TS 15290:2006.

Após o período de digestão das amostras e do padrão combinado, procedeu-se às diluições necessárias e levou-se as amostras ao espectrofotómetro efectuando, por um lado, a leitura das absorvâncias por espectroscopia de absorção atómica para o *Ca* e *Mg* e, por outro lado, a leitura da intensidade por espectroscopia de emissão atómica para o *K* e *Na*.

O teor do elemento *i* presente na amostra digerida é calculado pela razão entre a massa do elemento *i* na solução digerida (produto entre a concentração do elemento *i* e o volume da solução digerida) e a massa da amostra de cinza seca. O teor do elemento *i* é definido pela equação 3.20.

$$C_i \left[ \frac{mg \text{ elemento } i}{kg \text{ cinza } bs} \right] = \frac{(c - c_0) \times V}{m} \quad \text{Equação n.º3.20}$$

onde,

*c* – refere-se à concentração do elemento *i* na solução digerida [mg/L].

*c*<sub>0</sub> – refere-se à concentração do elemento *i* na solução digerida no ensaio do branco [mg/L].

*V* – refere-se ao volume da solução digerida [mL].

*m* – refere-se à massa da amostra de cinza seca [g *bs*].

Para se efectuar uma análise comparativa entre os resultados obtidos para o teor do elemento *i* na fracção solúvel da biomassa e o teor do elemento *i* presente na cinza, procedeu-se à conversão deste último para percentagem de biomassa em base seca. Para isso, o teor do elemento *i* expresso em [mg/kg cinza *bs*], foi convertido primeiro para percentagem de cinza em base seca pela equação 3.21 e posteriormente convertido para percentagem de biomassa em base seca através da equação 3.22.

$$C'_i [\% \text{ cinza } bs] = C_i [ppm \text{ } bs] \times 10^{-4} \quad \text{Equação n.º3.21}$$

$$C''_i [\% \text{ biomassa } bs] = C'_i [\% \text{ cinza } bs] \times \frac{A_d [\% \text{ } bs]}{100} \quad \text{Equação n.º3.22}$$

onde,

*C<sub>i</sub>* – refere-se ao teor do elemento *i* presente na cinza [mg/kg cinza *bs*] ou [ppm *bs*].

*C'<sub>i</sub>* – refere-se ao teor do elemento *i* presente na cinza [% cinza *bs*].

*C''<sub>i</sub>* – refere-se ao teor do elemento *i* presente na cinza [% biomassa *bs*].

*A<sub>d</sub>* – refere-se ao teor de cinzas das amostras de biomassa [% *bs*] (v. subsecção 4.2.4.5).

## **4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Neste capítulo será apresentada e analisada toda a informação experimental obtida durante os trabalhos realizados.

A apresentação dos resultados e sua discussão é efectuada em várias fases. Numa primeira fase é apresentada a informação relativa à caracterização do biocombustível usado no presente trabalho. A segunda fase da apresentação e discussão diz respeito aos resultados obtidos nas experiências de lixiviação de biomassa de modo averiguar a transferência dos elementos alcalinos para a solução de lixiviação. Numa terceira fase efectuaram-se as análises às soluções de lixiviação resultantes das experiências de lixiviação e, por último, a quarta fase refere-se às experiências de combustão realizadas no presente trabalho e análises aos produtos resultantes da queima da biomassa, isto é, à composição do efluente gasoso e às cinzas da grelha de combustão.

### **4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCOMBUSTÍVEL**

Como já foi referido, foi efectuado um trabalho de campo ligeiro através de duas saídas de campo com o intuito de recolher e enfardar algumas amostras de biomassa. Foram transportadas para o laboratório, em cada saída de campo, treze fardos de biomassa combinada com um comprimento de cerca de 30 a 40 cm e sem qualquer tipo de separação (v. Figura 3 – 2).

Após a chegada dos fardos de biomassa florestal, estes foram de imediato separados em duas fracções de verdes e de castanhos e deu-se início às várias análises em laboratório. De entre estas análises, a caracterização do biocombustível é de extrema importância para o desenrolar do trabalho de investigação e engloba, desde já, o estudo relativo a todo o processo de secagem sofrido pelas amostras de biomassa, a análise da densidade da biomassa, a distribuição dos diâmetros da fracção de castanhos e, por fim, a análise imediata ao biocombustível.

#### **4.1.1 EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM DOS FARDOS DE BIOMASSA**

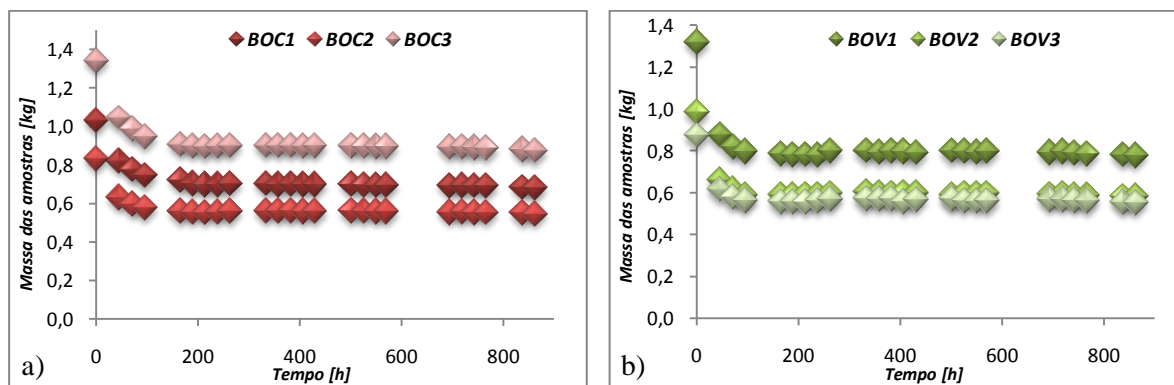
O tratamento da biomassa florestal diz respeito a um conjunto de processos destinados a preparar a biomassa melhorando as suas características como biocombustível sólido. A secagem é uma fase do tratamento e refere-se a um conjunto de operações que tem como objectivo a redução do conteúdo em água que se encontra presente na biomassa. Apresenta também uma característica importante de reduzir a actividade biológica possibilitando o seu armazenamento (Matos, 2007).

Dois parâmetros importantes na evolução do processo de secagem ao longo do tempo são a humidade relativa do ar e a temperatura ambiente. A humidade presente na biomassa depende das condições do laboratório, nomeadamente, destes dois parâmetros uma vez que o processo de secagem é conduzido pelo contacto directo das amostras de biomassa com o ar atmosférico.

A velocidade e o tempo de secagem são dois aspectos também muito importantes e que devem ser tidos em conta no processo de secagem. Estes são condicionados pela humidade relativa do ar e temperatura ambiente, uma vez que, se o ar se encontra com uma quantidade elevada de vapor de água, o processo de secagem tornar-se-á mais lento e consequentemente há necessidade de aumentar o tempo de secagem. A humidade de equilíbrio da biomassa é atingida ao fim de um período de tempo necessário para remover toda a água presente na biomassa.

#### 4.1.1.1 SECAGEM AO AR

Como mencionado na subsecção 3.2.4.1, a monitorização do processo de secagem ao ar teve a duração de 37 dias, durante os quais foi realizada a monitorização da evolução do peso dos feixes de biomassa. Na Figura 4 – 1 está representada a monitorização da massa efectuada em três amostras de cada fracção. Os dados da monitorização das pesagens dos feixes de biomassa, poderão ser consultados no Anexo C.1.



Em ambos os gráficos observa-se que as amostras de biomassa sofrem uma tendência semelhante para as duas fracções em estudo. Ocorre uma perda de massa mais brusca no início da monitorização, nas primeiras 100 horas, sendo esta perda cada vez menor à medida que se avança no tempo. No início da monitorização a massa das amostras de biomassa estava compreendida entre 0,80 – 1,30 kg e no final da monitorização a massa das amostras de biomassa atingiram valores entre 0,50 – 0,80 kg.



Na Tabela 4 – 1 são apresentados os valores relativos à pesagem da massa das amostras de biomassa e respectivos resultados obtidos para o teor de humidade destas durante o processo de secagem ao ar. Como era de esperar, as amostras de biomassa para a fracção mais fina (verdes) perdem uma maior quantidade de água durante o processo de secagem ao ar. No final do tempo de monitorização a fracção de verdes contém um teor de humidade, em média, de 39,44 [% *btq*] e a fracção de castanhos um teor de humidade de 34,39 [% *btq*].

**Tabela 4 – 1. Dados relativos à perda de água durante o processo de secagem ao ar.**

<b>Amostras</b>	<b>Massa inicial (<math>m_0</math>) [kg <i>btq</i>]</b>	<b>Massa final (<math>m_1</math>) [kg <i>bs<sub>ar</sub></i>]</b>	<b>Massa de água [kg <math>H_2O</math>]</b>	<b><math>w_0</math> [kg <math>H_2O</math>/kg biomassa <i>btq</i>]</b>	<b><math>w_0</math> [% <i>btq</i>]</b>	
<i>BOC1</i>	1,032	0,682	0,350	0,3391	33,9	
<i>BOC2</i>	0,835	0,548	0,287	0,3437	34,4	34,39
<i>BOC3</i>	1,342	0,874	0,468	0,3487	34,9	
<i>BOV1</i>	1,320	0,779	0,541	0,4098	41,0	
<i>BOV2</i>	0,986	0,584	0,402	0,4077	40,8	39,44
<i>BOV3</i>	0,875	0,555	0,320	0,3657	36,6	

É de referir que durante o processo de secagem ao ar, monitorizou-se o teor de humidade do ar e a respectiva temperatura no interior do laboratório. A temperatura do laboratório variou na gama 15 – 20°C, e a humidade relativa do ar variou entre os 30 e 70 %. A evolução temporal destas duas variáveis pode ser consultada no Anexo C.1.

#### 4.1.1.2 HUMIDADE TOTAL

Existem duas formas distintas de humidade na biomassa: a humidade intrínseca e a humidade extrínseca. A primeira diz respeito à humidade que não sofre influência das condições atmosféricas, ou seja, é a humidade determinada no laboratório a uma temperatura de 105°C; a humidade extrínseca é aquela que oferece maior preocupação e que depende das condições atmosféricas, isto é, esta humidade é obtida através da secagem ao ar (Mckendry, 2002).

No presente trabalho, a determinação do teor de humidade total das amostras de biomassa foi efectuada em duas fases distintas, como já referido anteriormente, primeiro com a determinação da secagem ao ar e posteriormente com a determinação da secagem na estufa a 105°C. Os valores apresentados na Tabela 4 – 2 são relativos aos resultados obtidos na determinação do teor de humidade total da biomassa.

**Tabela 4 – 2. Dados relativos à secagem na estufa a 105°C e teor de humidade total.**

<b>Amostras</b>	<b><math>w_{105}</math> [% <i>bs<sub>ar</sub></i>]</b>		<b><math>w_{WH}</math> [% <i>btq</i>]</b>		<b><math>w_{WR}</math> [% <i>bs</i>]</b>	
<i>BOC1</i>	9,202	9,26	39,996	40,5	66,655	68,0
<i>BOC2</i>	9,095		40,340		67,616	

<i>BOC3</i>	9,473		41,043		69,615	
<i>BOV1</i>	8,317		45,893		84,819	
<i>BOV2</i>	8,030	8,10	45,527	44,3	83,576	84,2
<i>BOV3</i>	7,942		41,609		71,258*	
<i>BLC1</i>	7,393		n.m.		n.m.	
<i>BLC2</i>	7,351	7,43	n.m.	–	n.m.	–
<i>BLC3</i>	7,546		n.m.		n.m.	
<i>BLV1</i>	6,479		n.m.		n.m.	
<i>BLV2</i>	7,129	6,89	n.m.	–	n.m.	–
<i>BLV3</i>	7,052		n.m.		n.m.	

n.m. – não monitorizado; \* – valor excluído

Em primeiro lugar, importa realçar que para as amostras de biomassa que foram sujeitas a lixiviação, não existem resultados para o teor de humidade total e consequente razão mássica de humidade, uma vez que não foi efectuada a monitorização da secagem ao ar para estas amostras de biomassa lixiviadas.

Observa-se que, para a humidade perdida durante a secagem na estufa a 105°C ( $w_{105}$ ), as amostras originais de biomassa apresentam teores um pouco superiores às amostras de biomassa que foram sujeitas a lixiviação. Esta situação não seria de esperar uma vez que as amostras lixiviadas foram mergulhadas em água destilada, sendo expectável que tivessem um teor de humidade residual superior.

As amostras da fracção de castanhos, originais (9,26 %  $bs_{ar}$ ) e lixiviadas (7,43 %  $bs_{ar}$ ), apresentam valores de humidade residual superiores à fracção dos verdes (8,10 [%  $bs_{ar}$ ] nas amostras originais e 6,89 [%  $bs_{ar}$ ] nas lixiviadas). No entanto, como nas amostras originais a fracção de verdes apresenta um teor de humidade superior durante a secagem ao ar, ao efectuar a conversão para o teor de humidade total, esta fracção possui um teor de humidade total (44,3 %  $btq$ ) um pouco acima da fracção de castanhos (40,5 %  $btq$ ). No Anexo C.2, podem ser consultados os resultados referentes à determinação do teor de humidade na estufa a 105°C para as amostras de biomassa originais e lixiviadas.

A evolução do teor de humidade nas amostras de biomassa durante o processo de secagem ao ar é apresentada na Figura 4 – 2, sob a forma de curva de secagem para ambas as fracções.

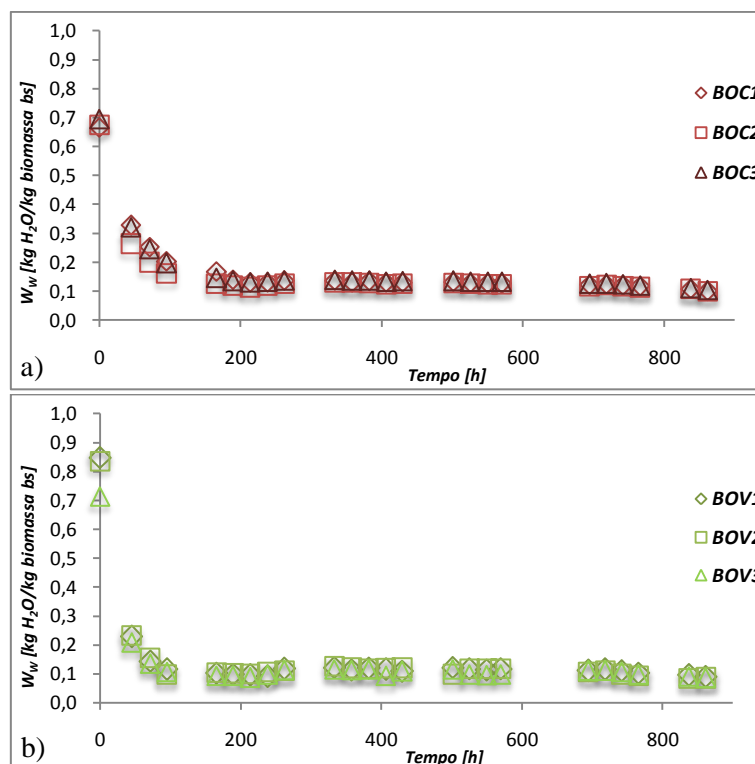


Figura 4 – 2. Curvas de secagem dos feixes de biomassa: a) fracção de castanhos, b) fracção de verdes.

Como se pode constatar pela observação da Figura 4 – 2, as amostras de biomassa apresentam uma tendência muito semelhante entre elas, tal como já foi observado na Figura 4 – 1. Observa-se também que as amostras de biomassa para a fracção de castanhos possuem uma razão mássica de humidade inicial ( $W_w$ ) muito semelhante e que ronda os 70 [% bs], já as amostras verdes têm uma razão mássica de humidade ligeiramente superior, na ordem dos 85 [% bs], com excepção da amostra BOV3 que é ligeiramente inferior.

Em ambos os casos há uma diminuição exponencial do teor de humidade das amostras de biomassa para valores da ordem dos 0,10 [ $\text{kg H}_2\text{O/kg biomass bs}$ ]. Observa-se que ao fim de 100 horas de secagem a fracção dos verdes atinge este valor de humidade, permanecendo praticamente inalterável para tempos de secagem mais longos. Já as amostras da fracção de castanhos continua a perder água para além das 100 horas, e apenas para tempos de secagem superiores a 200 horas é que o teor de humidade das amostras atinge o valor dos 10 [% bs], mantendo-se praticamente inalterado para tempos mais elevados. De salientar que as amostras verdes, após as 200 horas de secagem, apresentam períodos de alguma flutuação devido essencialmente à variação das condições de Temperatura e humidade relativa do laboratório, sendo estas amostras mais sensíveis a essas variações do que as amostras da fracção de castanhos.

De uma forma global, o teor de humidade na fracção dos verdes é superior à fracção de castanhos, sendo estes resultados concordantes com os estudos feitos por Silva (2009), que refere que a

explicação para este fenómeno prende-se com o facto das partes verdes da planta possuírem tecidos biologicamente mais activos e jovens sendo constituídos por canais condutores (xilema e floema) com elevado teor de humidade.

#### 4.1.2 DENSIDADE DA BIOMASSA FLORESTAL

Muitos estudos têm sido realizados com o objectivo de estudar as características e a composição dos mais variados tipos de biomassa existente. O tipo de combustível de biomassa a usar, as suas características físicas e a própria composição química influenciam todo o processo de utilização da biomassa (Loo e Koppejan, 2008).

As características e a qualidade da biomassa como biocombustível são função do tipo de biomassa e das tecnologias de pré-tratamento a usar. Propriedades físicas como a porosidade e a friabilidade estão relacionados com o tipo de biomassa, enquanto propriedades como a densidade, a distribuição por tamanhos e o tamanho da partícula dependem dos métodos a usar para o pré-tratamento do biocombustível (Loo e Koppejan, 2008; Khan *et al.*, 2009).

De entre as propriedades físicas da biomassa, a densidade é uma propriedade com bastante interesse e importância devido a razões técnicas e económicas como são as operações de transporte e de toda a logística associada, como as operações de processamento e armazenamento do biocombustível. A densidade da biomassa é uma característica que possui uma larga gama de valores, que podem ir desde os 50 – 140 e 100 – 125 kg/m<sup>3</sup> para combustíveis de origem agrícola como a palha e casca de arroz, respectivamente (Werther *et al.*, 2000; Loo e Koppejan, 2008; Khan *et al.*, 2009), até valores de 520 – 640 kg/m<sup>3</sup> para *pellets* de madeira (Oberberger e Thek, 2004; Loo e Koppejan, 2008).

Nunez-Regueira *et al.* (2004) abordaram nos seus estudos, características de algumas espécies de biomassa florestal, na qual se incluía o tojo (*Ulex Europaeus*). Estes descrevem a densidade do tojo em dois locais diferentes para várias épocas do ano, sendo que os valores se situavam na gama dos 800 – 1100 kg/m<sup>3</sup>.

No presente trabalho, a densidade foi medida com recurso a uma balança electrónica e a dois recipientes com volume exacto conhecido. A densidade da biomassa, para as duas fracções em estudo, foi determinada pela razão entre a massa de biomassa e o volume ocupado por esta, sendo que os resultados vêm descritos na Tabela 4 – 3.

**Tabela 4 – 3. Resultados obtidos para a densidade da biomassa florestal nas diferentes bases.**

<i>Amostras</i>	<i>Massa [kg bs<sub>ar</sub>]</i>	<i>V<sub>exacto</sub> [L]</i>	<i>D<sub>btq</sub> [kg btq/m<sup>3</sup>]</i>	<i>D<sub>bsar</sub> [kg bs<sub>ar</sub>/m<sup>3</sup>]</i>	<i>D<sub>bs</sub> [kg bs/m<sup>3</sup>]</i>
-----------------	---------------------------------------	-------------------------------	---	--	---

<i>BOC1</i>	0,8272		531,4		348,7		316,4	
<i>BOC2</i>	1,09617	1,974	739,1	635,2	484,9	416,8	440,1	378,2
<i>BOV1</i>	0,61109		101,1		61,2		56,3	
<i>BOV2</i>	0,68122	4,902	124,7	112,9	75,5	68,4	69,4	62,8

Os dois volumes exactos mencionados na tabela referem-se aos volumes dos respectivos recipientes que foram medidos com água destilada (v. Anexo A.2). Sabendo que a densidade da água é de 1 kg/L, obtém-se o volume exacto para cada recipiente.

Pela análise da Tabela 4 – 3, verifica-se que os valores da densidade obtidos para a biomassa florestal em estudo, se encontram um pouco abaixo dos valores descrito por Nunez-Regueira *et al.* (2004). No entanto, é de registar que os valores obtidos se encontram na gama de valores mencionados por Werther *et al.* (2000), Obernberger e Thek (2004), Loo e Koppejan (2008), Khan *et al.* (2009) embora se estejam a falar de espécies de biomassa diferentes.

Observa-se que a fracção de castanhos apresenta valores relativamente aceitáveis e que se encontram acima dos 400 kg  $bs_{ar}/m^3$ . Esta possui uma densidade quase seis vezes superior à fracção de verdes (na gama dos 60 – 120 kg/m<sup>3</sup>), sendo que esta última apresenta valores muito baixos de densidade e consequentemente podendo causar alguns problemas a nível económico, como um maior custo das operações de transporte e pré-tratamento tornando-se inviável. Aliada à baixa densidade verificada para a fracção de verdes, é de salientar que a humidade tem um papel importante pois poderá aumentar uma vez mais os custos relacionados com o transporte e tratamento da biomassa.

Pelo contrário, a fracção de castanhos apresenta características que poderão levar a um aumento da qualidade do biocombustível, diminuindo os custos de operação e tratamento e aumentando a própria eficiência do processo de combustão.

#### 4.1.3 DISTRIBUIÇÃO DOS DIÂMETROS DA FRACÇÃO DE CASTANHOS DA BIOMASSA

Outro parâmetro físico igualmente importante é a distribuição dos diâmetros do biocombustível. Esta técnica consiste na avaliação dos diâmetros existentes nos vários caules que compunham os três feixes de biomassa da fracção de castanhos, portanto, através de uma craveira mediram-se os diâmetros dos caules para cada fracção, sendo que a amostra *BOC1* era constituída por 25 caules, a amostra *BOC2* continha 34 caules e a amostra *BOC3* apresentava 38 caules. Os resultados obtidos para a distribuição dos diâmetros podem ser consultados no Anexo C.3.

Esta análise foi efectuada em termos de uma distribuição de frequências relativas onde a medida escolhida em cada classe de diâmetros se baseou no número de caules. A distribuição dos diâmetros para as três amostras da fracção de castanhos é apresentada na Figura 4 – 3.

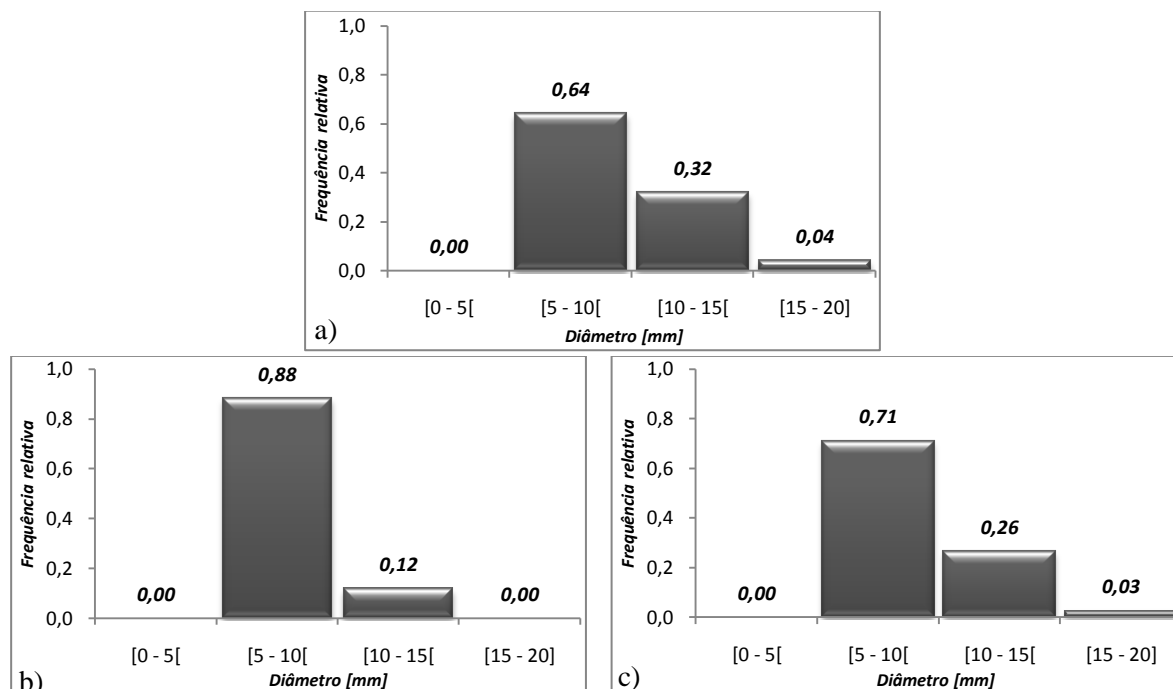


Figura 4 – 3. Resultados das frequências relativas por classes de diâmetros: a) amostra BOC1, b) amostra BOC2 e c) amostra BOC3.

Os resultados obtidos evidenciam uma tendência semelhante para as três amostras da fracção de castanhos, isto é, nas três análises a gama de diâmetros mais frequente corresponde à classe [5 – 10[ mm. A segunda classe de tamanhos mais representativa da população de caules é a classe [10 – 15[ mm e por último encontra-se a classe de diâmetros entre [15 – 20[ mm. De referir que a classe [0 – 5[ mm não regista qualquer tipo frequência nas três amostras pois essa classe pertence à fracção dos verdes, como já foi descrito anteriormente.

Para os três feixes estudados, os respectivos valores médios estão dentro da gama mais representativa, sendo que para a amostra BOC1 o diâmetro médio é 9,2 mm, para a amostra BOC2 é 7,5 mm e por último a amostra BOC3 apresentava um diâmetro médio de 9,9 mm.

#### 4.1.4 ANÁLISE IMEDIATA AO BIOCOMBUSTÍVEL

As propriedades mais importantes e que dão a primeira impressão de um determinado combustível são dadas pela análise imediata ou próxima. Esta análise fornece informação relativa aos teores de humidade, de cinza, de matéria volátil e de carbono fixo (carbonizado), expressos em percentagem em base tal e qual (*btq*). Vassilev *et al.* (2010) refere no seu estudo que ocorrem grandes variações

para as características da biomassa na determinação da análise imediata, sendo que estas variações são devido essencialmente aos teores de humidade e de cinzas.

#### 4.1.4.1 TEOR DE CINZAS

A cinza é uma das características da biomassa que mais tem sido objecto de estudo nos últimos tempos, contudo este parâmetro é de difícil compreensão devido ao seu carácter complexo. A cinza proveniente dos sistemas de combustão é constituída essencialmente por minerais inorgânicos na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, metais pesados, entre outros.

Durante os processos de combustão da biomassa, verifica-se que as cinzas contêm uma quantidade significativa de elementos (*K*, *Na*, *Ca* e *Mg*), essencialmente, na forma de óxidos e hidróxidos, podendo estes serem facilmente dissolvidos em água produzindo reacções alcalinas (Ljung e Nordin, 1997). Sais alcalinos presentes nas cinzas são facilmente solúveis em água podendo ser reintroduzidos no solo para garantir uma adequada nutrição das plantas. No entanto, é necessário ter alguma prudência devido à presença de metais pesados e outros compostos tóxicos que as plantas vão acumulando durante o seu crescimento e que poderão causar alguns problemas graves na saúde do ambiente que nos rodeia.

Com o objectivo de determinar o teor de cinzas da biomassa florestal, as amostras foram sujeitas a uma combustão completa na mufla a uma temperatura de 550°C, ocorrendo total gasificação da fracção orgânica da biomassa e permanecendo somente a fracção inorgânica. Os cálculos efectuados para a determinação do teor de cinzas em ambas as fracções para as amostras originais e lixiviadas poderão ser consultados no Anexo C.4 e os resultados obtidos estão representados graficamente na Figura 4 – 4.

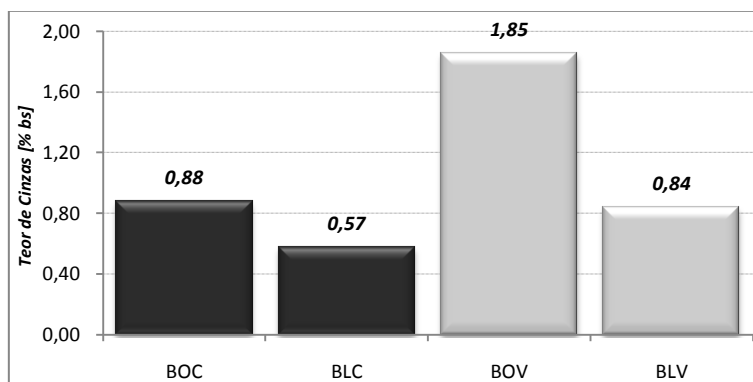


Figura 4 – 4. Resultados obtidos para o teor de cinzas nas diferentes amostras de biomassa em estudo.

Pela visualização do gráfico, constata-se que a fracção de verdes possui maior quantidade de matéria inorgânica relativamente à fracção de castanhos. Para as amostras originais, verifica-se que os verdes possuem mais do dobro do teor de cinzas relativamente à fracção de castanhos.

Os resultados mostram que o processo de lixiviação influencia o teor de cinzas da biomassa diminuindo-o. Para a fracção de castanhos, as amostras de biomassa original apresentam um teor de cinzas médio de 0,88 [% *bs*], diminuindo para 0,57 [% *bs*] através do processo de lixiviação. Já as amostras verdes apresentavam um teor de cinzas médio de 1,88 [% *bs*] para as amostras originais, passando para um teor de cinzas de 0,84 [% *bs*] nas amostras lixiviadas.

No geral, conclui-se que o processo de lixiviação diminui em 35 % a quantidade de matéria inorgânica presente na fracção de castanhos da biomassa, já na fracção de verdes esta redução aumenta significativamente para valores na ordem dos 55 %. Estas reduções permitem afirmar que o processo de lixiviação, como pré-tratamento, é vantajoso na medida em que reduzirá o teor de cinzas, melhorando a qualidade da biomassa como um biocombustível e consequentemente levando a uma melhoria no processo de combustão.

#### 4.1.4.2 TEORES DE MATÉRIA VOLÁTIL E CARBONO FIXO

O processo de combustão da biomassa ocorre num ritmo relativamente acelerado, daí surge a necessidade de controlar adequadamente todo o processo. Uma grande percentagem de biomassa é volatilizada numa primeira fase. Estima-se que durante a fase da pirólise ocorra uma perda de massa que ronda os 75 % (Khan *et al.*, 2009).

A perda de massa do biocombustível, na fase de pirólise, ocorre essencialmente sob a forma de gases como  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ , alcatrões, entre outros. A temperatura e a taxa de aquecimento afectam o rendimento nesta mesma fase, sendo necessários alguns cuidados adicionais para garantir uma combustão completa dos voláteis e consequente aumento da eficiência na combustão, reduzindo as emissões de poluentes inqueimados (Werther *et al.*, 2000; Khan *et al.*, 2009; Vassilev *et al.*, 2010).

No presente trabalho, o teor de matéria volátil das amostras de biomassa foi determinada através de uma combustão incompleta na mufla a uma temperatura de 900°C durante 7 minutos. O teor de voláteis é obtido através da massa de biocombustível que é volatilizada. Por sua vez, o teor de carbono fixo corresponde à fracção orgânica remanescente após a gasificação na mufla, sendo que este parâmetro é obtido pela diferença entre a totalidade e a soma dos teores de cinzas e de voláteis. Os cálculos efectuados para a determinação do teor de voláteis nas amostras de biomassa originais



e lixiviadas encontram-se no Anexo C.5 e na Figura 4 – 5 estão expostos os resultados relativos aos teores de voláteis e de carbono fixo.

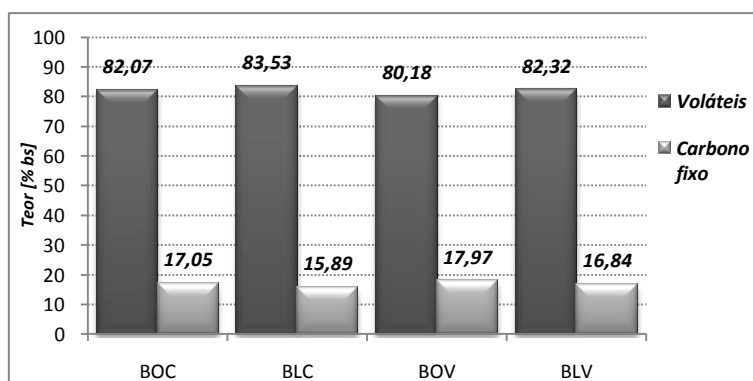


Figura 4 – 5. Resultados obtidos para os teores de matéria volátil e de carbono fixo.

Observando a figura anterior, verifica-se que as amostras em estudo apresentam um elevado teor de matéria volátil na ordem dos 80 %. Estes resultados obtidos vão ao encontro dos estudos feitos na literatura para estes parâmetros.

A fracção de castanhos apresenta teores de voláteis um pouco superiores aos registados para a fracção dos verdes. Silva (2009) afirma no seu estudo que o teor de voláteis está relacionado com a quantidade e o tipo de fibras vegetais existentes nos tecidos mais antigos da biomassa. Contrariamente ao que se observa para o teor de cinzas, a lixiviação efectuada para as amostras de biomassa evidencia um aumento do teor de voláteis nas amostras sujeitas a este tratamento. Na fracção de castanhos, as amostras originais apresentam um conteúdo em voláteis de 82,1 [% bs] e quando sujeitas a lixiviação, ocorre um aumento para 83,5 [% bs]. Na fracção de verdes, a tendência é semelhante ao registado para a fracção de castanhos, sendo que neste caso o teor de voláteis é um pouco inferior. Para as amostras originais de verdes 80,2 [% bs] e as amostras lixiviadas assinalam um teor médio de voláteis de 82,3 [% bs].

Pela análise da Figura 4 – 5 constata-se que o teor de carbono fixo presente nas amostras de biomassa apresenta uma relação semelhante ao verificado para o teor de cinzas. Os resultados para este parâmetro rondam os 17 [% bs], ocorrendo uma ligeira diminuição deste teor nas amostras que foram sujeitas à lixiviação (BLC e BLV) para valores de 15,9 [% bs] e 16,8 [% bs], respectivamente.

Um parâmetro importante referido em Vassilev *et al.* (2010) e que permite avaliar a qualidade de um biocombustível, diz respeito à razão matéria volátil/carbono fixo. Estes autores afirmam que combustíveis de biomassa geralmente possuem valores acima dos 3,5, enquanto combustíveis fósseis como o carvão apresenta uma razão entre 0,6 – 2,4. No presente trabalho, as amostras de biomassa em estudo apresentam valores entre os 4,5 e 5,3 que se encontram acima do valor da

literatura. A amostra verde original (*BOV*) apresenta o valor mais baixo, enquanto a amostra de biomassa de castanhos lixiviada (*BLC*) exibe o valor mais elevado. Já as amostras *BOC* e *BLV* possuem valores muito próximos de 4,8 e 4,9, respectivamente.

No sentido inverso ao afirmado para o teor de cinzas, verifica-se um aumento da matéria volátil registada para as amostras que foram sujeitas à lixiviação. Portanto, o processo de lixiviação mostra-se um tratamento eficaz na melhoria das características da biomassa como biocombustível. Observa-se que houve um aumento de voláteis em ambas as fracções. Na fracção de castanhos registou-se um aumento de 1,74 % e na fracção de verdes 2,6 %. A percentagem do teor de carbono fixo é superior para a fracção de verdes relativamente à fracção de castanhos, registando uma diminuição na ordem dos 6,5 % nas amostras de biomassa que sofreram lixiviação em ambas as fracções.

Como já foi referido, os teores de cinzas, carbono fixo e voláteis determinados neste trabalho exibem uma relação inversa. Verifica-se que quanto maior o teor de matéria volátil presente nas amostras de biomassa, menor serão os teores de cinzas e de carbono fixo. Os gráficos presentes no Anexo C.6 evidenciam essas mesmas correlações existentes.

Em jeito de resumo, na Tabela 4 – 4 são apresentados os resultados para as diferentes bases de análise disponíveis, isto é, em base tal e qual (*btq*), em base seca ao ar (*bs<sub>ar</sub>*), em base seca (*bs*) e em base seca sem cinzas (*bssc*).

**Tabela 4 – 4. Dados relativos à análise imediata às amostras de biomassa.**

	<b>Amostras originais</b>		<b>Amostras lixiviadas</b>	
	<b>BOC</b>	<b>BOV</b>	<b>BLC</b>	<b>BLV</b>
<b>Análise imediata (% <i>btq</i>)</b>				
Humidade	40,46	44,34	n.m.	n.m.
Cinzas	0,52	1,03	n.m.	n.m.
Voláteis	48,86	44,63	n.m.	n.m.
Carbono fixo	10,15	10,00	n.m.	n.m.
Total	100	100		
<b>Análise imediata (% <i>bs<sub>ar</sub></i>)</b>				
Humidade	9,26	8,10	7,43	6,89
Cinzas	0,80	1,70	0,53	0,78
Voláteis	74,47	73,69	77,33	76,65
Carbono fixo	15,47	16,52	14,71	15,68
Total	100	100	100	100
<b>Análise imediata (% <i>bs</i>)</b>				
Humidade	–	–	–	–
Cinzas	0,88	1,85	0,57	0,84

Voláteis	82,07	80,18	83,53	82,32
Carbono fixo	17,05	17,97	15,89	16,84
Total	100	100	100	100
<b>Análise imediata (% bssc)</b>				
Humidade	–	–	–	–
Cinzas	–	–	–	–
Voláteis	82,80	81,69	84,02	83,01
Carbono fixo	17,20	18,31	15,98	16,99
Total	100	100	100	100

n.m. – não monitorizado

#### 4.1.4.3 PODER CALORÍFICO

O poder calorífico de um biocombustível é um parâmetro de extrema importância pois permite efectuar uma avaliação do seu potencial energético. Este parâmetro permite efectuar o dimensionamento de uma central, bem como proceder a uma estimativa da própria eficiência da central (Silva, 2009). O poder calorífico é definido como o calor libertado durante a combustão completa de um combustível por unidade de massa, sendo a água um produto da combustão que se encontrará no estado líquido ou gasoso (Loo e Koppejan, 2008). Esta diferença do estado físico da água que é formada durante o processo de combustão que permite diferenciar o poder calorífico superior (*PCS*) do inferior (*PCI*), sendo que no primeiro a água encontra-se no estado líquido e no *PCI* a água que é formada ocorre no estado gasoso (vapor de água).

O poder calorífico foi calculado por intermédio de uma bomba calorimétrica isotérmica existente do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. Os resultados estão representados na Tabela 4 – 5.

**Tabela 4 – 5. Resultados obtidos para os poderes caloríficos superior e inferior.**

<b>Amostras</b>	<b><math>w_{105}</math> [% <i>bs<sub>ar</sub></i>]</b>	<b><i>PCS</i> [MJ/kg <i>bs<sub>ar</sub></i>]</b>	<b><i>PCS</i> [MJ/kg <i>bs</i>]</b>	<b><i>PCI</i> [MJ/kg <i>bs</i>]</b>
<i>BOCI</i>	8,2	17,99	19,60	18,24
<i>BOVI</i>	8,3	18,92	20,63	19,27
<i>BLCI</i>	8,0	17,84	19,39	18,03
<i>BLVI</i>	7,6	19,87	21,50	20,14

Segundo Loo e Koppejan (2008), os valores do *PCS* para as amostras de biomassa situam-se na gama de 18 a 22 [MJ/kg biomassa *bs*]. Portanto, pela observação da Tabela 4 – 5, constata-se que os valores obtidos situam-se na gama referida na literatura.

O *PCI* foi determinado a partir do *PCS* das amostras de biomassa através da seguinte equação:

$$PCI \left[ \frac{MJ}{kg \text{ bs}} \right] = PCS \left[ \frac{MJ}{kg \text{ bs}} \right] - 2,4418 \times \frac{18}{2} \times \left( \frac{H_d[\%]}{100} \right) \quad \text{Equação n.º4.1}$$

onde,

2,4418 [MJ/kg] – corresponde ao valor do calor latente de vaporização da água a 25°C.

18 [kg/kmol] – corresponde à massa molar da água.

2 [kg/kmol] – corresponde à massa molar do Hidrogénio.

$H_d$  – refere-se ao teor de Hidrogénio das amostras de biomassa, expresso em [% bs].

O cálculo do *PCI* em base seca implica o conhecimento do valor relativo ao teor de hidrogénio das amostras de biomassa. Tendo em conta que não se efectuou a análise elementar ao biocombustível, o valor do teor de hidrogénio foi assumido em 6,2 [% bs].

Os resultados obtidos para o *PCI* mostram um ligeiro aumento para as amostras da fracção de verdes da biomassa relativamente às partes castanhas. Perante este facto, Silva (2009) afirma no seu estudo que a fracção de verdes possui na sua constituição grande percentagem de lenhina, sendo que esta fibra contém maiores índices energéticos que a celulose e hemicelulose. Para a fracção de verdes o valor do *PCI* é 19,27 [MJ/kg bs] e o valor do *PCI* para a fracção de castanhos é ligeiramente inferior atingindo os 18,24 [MJ/kg bs].

O pré-tratamento da biomassa por lixiviação não se mostra muito eficaz na variação do *PCI* das amostras de biomassa. Os resultados evidenciam que a amostra lixiviada apresenta variações de cerca de 5 % para a fracção de verdes, ocorrendo um ligeiro aumento do *PCI* para 20,14 [MJ/kg bs]. Já a amostra castanha lixiviada revela uma redução mínima de 1 % nos valores do *PCI* comparativamente com a amostra original da referida fracção.

#### 4.1.5 ANÁLISE ELEMENTAR

Outra análise muito importante para a caracterização do biocombustível sólido é a análise elementar. É muito difícil estabelecer um representante da biomassa devido às grandes variações verificadas entre os vários biocombustíveis de biomassa. Quando comparada com um combustível fóssil como o carvão, as grandes diferenças registadas entre estes dois combustíveis são a elevada percentagem de oxigénio e um teor em carbono bastante mais reduzido do que o carvão. Em menor escala, também são registadas diferenças relativamente ao hidrogénio, azoto e enxofre, sendo obviamente mais reduzidos na biomassa que no carvão (Demirbas, 2004).

A biomassa apresenta-se bastante mais oxigenada em relação aos combustíveis fósseis, apresentando, tipicamente, valores entre os 30 a 40 % em base seca. O principal constituinte da

biomassa é o carbono com valores na gama 40 a 60 % em matéria seca. O hidrogénio é o terceiro maior constituinte com cerca de 5 a 6 %, o azoto, o enxofre e o cloro também são encontrados na biomassa em quantidades mínimas inferiores a 1 % cada um (Jenkins *et al.*, 1998).

No presente trabalho de investigação não se efectuou a análise elementar ao biocombustível sólido utilizado, no entanto, na Tabela 4 – 6 são apresentadas as composições típicas de alguns biocombustíveis mais usados na literatura.

**Tabela 4 – 6. Valores fornecidos pela literatura para a análise elementar de alguns biocombustíveis sólidos típicos expressa em % bs.**

<i>Biocombustível sólido</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O (diff.)</i>	<i>Cinzas</i>	<i>Referência</i>
Carvão	81,5	4,0	1,2	3,0	3,3	-	(Demirbas, 2004)
Tojo ( <i>Ulex Europaeus</i> )*	51,60	6,60	1,52	0,35	39,93	-	(Nunez-Regueira <i>et al.</i> , 2004)
Palha de arroz	37,95	4,80	0,52	0,09	38,01	18,63	(Jenkins <i>et al.</i> , 1996)
Palha de trigo	42,5	5,1	0,7	0,4	38,7	12,8	(Jenkins <i>et al.</i> , 1996; Dayton <i>et al.</i> , 1999)
Palha de trigo lixiviada	45,7	5,7	0,6	0,09	41,3	6,5	(Jenkins <i>et al.</i> , 1999)
Wood fuel	49,3	5,8	0,9	0,03	39,6	4,5	(Dayton <i>et al.</i> , 1999)
Wood fuel lixiviada	45,6	6,0	0,23	0,04	44,2	4,1	(Dayton <i>et al.</i> , 1999)
Bagaço de cana	45,2	5,5	0,13	0,05	40,7	8,45	(Dayton <i>et al.</i> , 1999)
Casca de madeira	53,1	6,1	0,2	0,07	40,6	1,6	(Demirbas, 2003)
Casca de azeitona	52,8	6,7	0,5	0,05	36,7	3,3	(Demirbas, 2003)
Casca de arroz	47,8	5,1	0,1	-	38,9	-	(Demirbas, 2004)
Serrim	46,9	5,2	0,1	0,04	37,8	-	(Demirbas, 2004)
Pellets	50,3	5,7	0,22	0,03	43,2	0,51	(Oberberger e Thek, 2004)

\* – valores médios

## 4.2 LIXIVIAÇÃO DE BIOMASSA

Como referido na subsecção 3.2.3, o processo de lixiviação da biomassa é um fenómeno relativamente complexo e que permite a remoção de vários constituintes presentes na biomassa florestal. Esta técnica quando executada ao natural revela-se bastante viável tanto a nível ambiental como a nível económico. Já em laboratório, o mesmo não poderá ser referido, pois a lixiviação da biomassa apesar de contribuir significativamente para a melhoria da qualidade do biocombustível, apresenta-se como uma técnica que necessita de bastante agente de lixiviação para a concretização das respectivas experiências. Importa também realçar que no laboratório a lixiviação não permite a

recuperação e a reciclagem de nutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas, sendo esta uma grande desvantagem relativamente à lixiviação efectuada ao natural.

Para a concretização das experiências de lixiviação em laboratório procurou-se manter em todos eles as mesmas condições. Nas dezasseis experiências efectuadas ao longo do tempo, estabeleceu-se uma razão mássica biomassa/água de 1/25, isto significa que para um quilograma de biomassa foram necessários 25 L de agente lixiviante. Cada ensaio foi conduzido de forma individual durante duas semanas (um ciclo por semana), estando a biomassa mergulhada 5 dias por cada ciclo realizado.

Durante a realização das experiências de lixiviação verificou-se que ao longo do tempo o processo levava à formação de odores desagradáveis e a cor da água de lixiviação era progressivamente mais escura à medida que se desenrolava o ensaio. Estes factos poderão ser explicados pela passagem dos elementos inorgânicos presentes na biomassa que se dissolvem e são arrastados para a solução de lixiviação. A cor do agente de lixiviação e os próprios odores produzidos durante as experiências eram mais intensos para as amostras da fracção de verdes, isto indica que poderá ter ocorrido uma maior passagem destes constituintes inorgânicos para a água de lixiviação relativamente à fracção de castanhos.

Outro aspecto a ter em atenção é o efluente líquido produzido durante as experiências de lixiviação. Como referido, esta técnica artificial de tratamento da biomassa florestal apresenta as suas vantagens relativamente à lixiviação ao natural, no entanto, os elevados volumes gastos de agente de lixiviação para a concretização desta técnica levou à formação de elevados quantidades de efluente líquido que necessita de ser devidamente encaminhado para uma estação de tratamento e correctamente tratado para evitar possíveis contaminações.

Ao longo da realização das experiências de lixiviação houve a necessidade de efectuar pequenas alterações nos procedimentos. De um modo geral, todas as experiências decorreram dentro da normalidade, no entanto, ocorreram algumas variações devido, à impossibilidade de monitorizar as experiências em dias de feriados ou durante os fins-de-semana e também devido à falta de água destilada no laboratório. Efectuou-se e registou-se as alterações aos ensaios, nomeadamente:

- i. No segundo ciclo do ensaio n.º3 monitorizou-se os feixes de verdes e de castanhos em dias diferentes devido à falta de água destilada que se verificou no início deste ciclo (v. Tabela C – 18 presente no Anexo C.7);
- ii. No primeiro ciclo do ensaio n.º4, os feixes de biomassa de verdes e de castanhos estiveram de molho apenas três dias e não cinco dias como foi definido. Para estas amostras sofrerem o mesmo tratamento que as restantes, no segundo ciclo de lixiviação os feixes de biomassa

para ambas as fracções foram sujeitos a sete dias de mergulho para compensar a falta de mergulho registada no primeiro ciclo de lixiviação, sendo que estiveram de molho cinco dias seguidos (desde do dia 1 de Abril de 2010 até ao dia 6 de Abril de 2010) (v. Tabela C – 19 do Anexo C.7);

- iii. Os feixes de biomassa florestal para ambas as fracções relativos ao ensaio de lixiviação n.º16 foram sujeitos a um terceiro ciclo de lixiviação com o objectivo de averiguar se um terceiro ciclo adicional poderia ter influência na passagem dos constituintes inorgânicos para a água destilada e consequente melhoria da qualidade do biocombustível (v. Tabela C – 31 do Anexo C.7).

Para se obter os dados relativos aos ensaios de lixiviação previstos nos objectivos iniciais do presente trabalho de investigação, efectuou-se a monitorização individual de cada ensaio sendo que os parâmetros quantificados para as amostras de lixiviados foram o pH e a condutividade eléctrica. Durante os ensaios de lixiviação, registou-se também a temperatura e a humidade relativa do ar. Os dados relativos às monitorizações efectuadas ao longo do processo de lixiviação podem ser consultados nas Tabelas C – 16 a C – 31 do Anexo C.7. A evolução da condutividade ao longo do tempo para os vários ensaios de lixiviação realizados são apresentados na Figura 4 – 6.

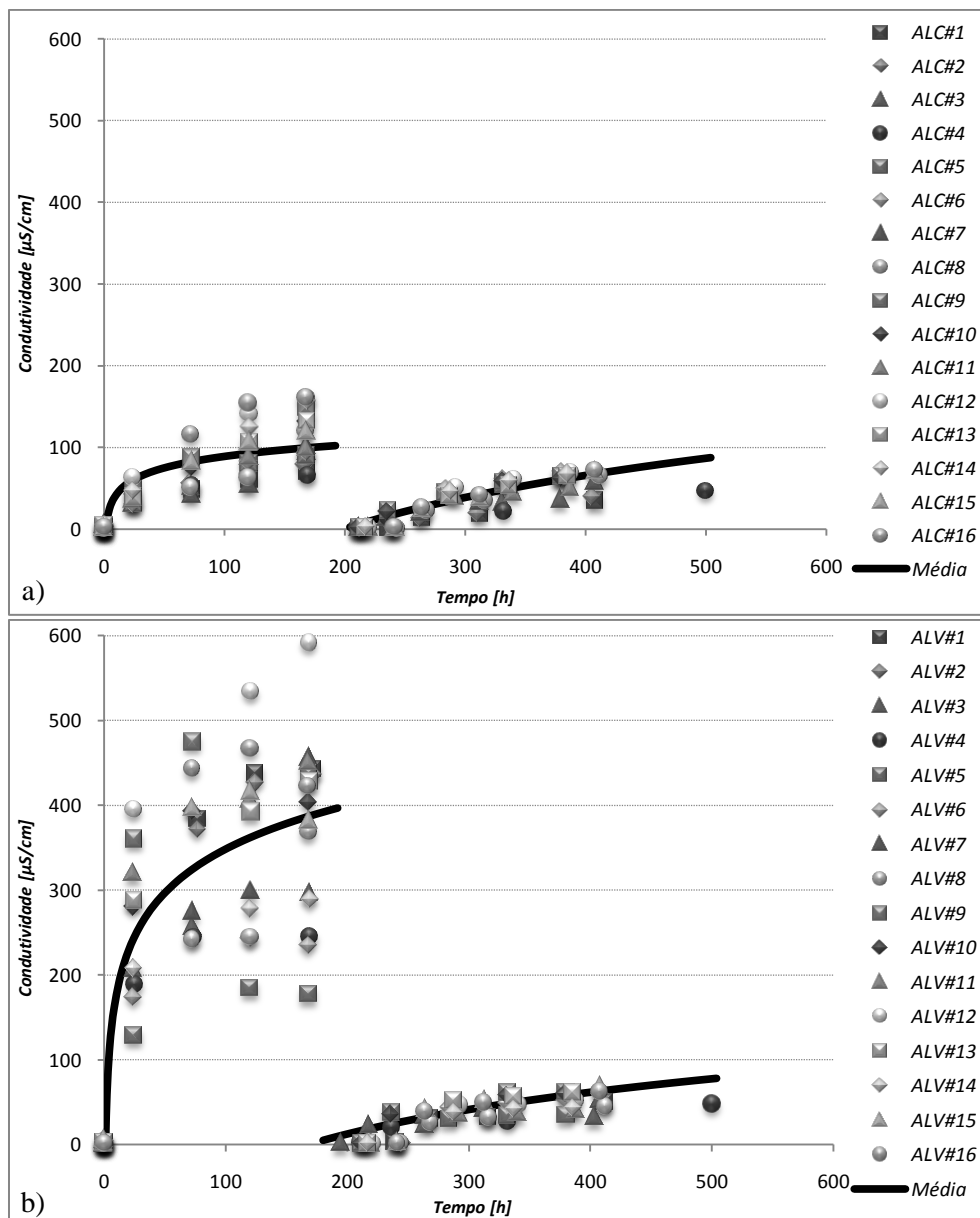


Figura 4 – 6. Evolução da condutividade da água de lixiviação ao longo do tempo para as experiências de lixiviação realizadas em laboratório: a) fracção de castanhos, b) fracção de verdes.

Observando os dois gráficos da Figura 4 – 6 constata-se que em todas as experiências de lixiviação realizadas se verifica sempre a mesma tendência, isto é, os valores obtidos para a condutividade da água de lixiviação aumentam com o tempo quer se esteja a falar da fracção de verdes quer da fracção de castanhos.

O primeiro ciclo de lixiviação decorreu durante as primeiras 200 horas e evidencia um maior aumento da condutividade da água para a fracção de verdes relativamente à fracção de castanhos. Posteriormente, a partir das 200 horas de monitorização deu-se início ao segundo ciclo de lixiviação verificando valores análogos de condutividade da água de lixiviação para as fracções de verdes e de castanhos.



A condutividade do agente de lixiviação relativa às experiências de lixiviação das amostras da fracção de verdes durante o primeiro ciclo é consideravelmente superior à observada para a fracção de castanhos. Valores de condutividade registados para as amostras da fracção de verdes evidenciam uma maior dispersão dos valores relativamente à fracção de castanhos. Para o primeiro ciclo de lixiviação da fracção de verdes os valores máximo e mínimo de condutividade são observados para as amostras *ALV#12* e *ALV#5* com 592 e 177,3 [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ], respectivamente. Relativamente à fracção dos castanhos, os valores máximo e mínimo correspondem às amostras *ALC#16* e *ALC#4* com 162 e 65,5 [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ], respectivamente.

A condutividade da água de lixiviação é sempre superior no primeiro ciclo, verificando-se que no caso da fracção de verdes ocorre uma diminuição da condutividade do primeiro para o segundo ciclo de lixiviação bastante superior ao observado para a fracção de castanhos. Nas experiências das amostras da fracção de verdes a diminuição do primeiro para o segundo ciclo atinge valores na ordem dos 86 %, já para as amostras da fracção de castanhos a diminuição da condutividade do primeiro para o segundo ciclo é bastante mais reduzida atingindo valores médios de 47 %. De referir que os valores máximos da diminuição da condutividade são de 91 % para a fracção de verdes e de 62 % para a fracção de castanhos. As experiências n.º 4, 5 e 6 relativas às amostras da fracção de verdes registam valores mínimos de diminuição da condutividade do primeiro para o segundo ciclo de 80,4 %, 80,6 % e 77,5 %, respectivamente. Para as amostras da fracção de castanhos, os mesmos ensaios registam valores de 27,5 %, 28,8 % e 23,7 %, respectivamente.

De um modo geral, pode-se afirmar que o efeito da temperatura na condutividade é de extrema importância uma vez que quanto maior a temperatura maior será o valor da condutividade, no entanto, no presente trabalho esta variação de condutividade não deve exceder os  $\pm 10$  %. Como se referiu atrás, os valores máximos de condutividade obtidos correspondiam às amostras *ALV#12* e *ALC#16*, o que permite concluir que estes valores obtidos poderão dever-se a um ligeiro aumento na temperatura média registada durante a realização destes mesmos ensaios, já que a condutividade foi medida durante os meses de Maio e Junho. Em contrapartida, os valores mínimos de condutividade foram registados para as amostras *ALV#5* e *ALC#4*, indo ao encontro do que foi afirmado na medida em que estes ensaios foram monitorizados durante os meses de Março e Abril, na qual se registou uma temperatura média um pouco inferior relativamente aos anteriores ensaios.

O ensaio n.º 16 foi sujeito a um terceiro ciclo de lixiviação. A realização deste ciclo adicional levou à diminuição da condutividade do segundo para o terceiro ciclo de 50,3 % na fracção de castanhos e de 55,3 % para a fracção de verdes. A execução deste terceiro ciclo não contribui significativamente para a melhoria da qualidade da biomassa florestal como biocombustível sendo este desnecessário uma vez que é do primeiro para o segundo ciclo que ocorre a grande

percentagem de remoção dos constituintes inorgânicos presentes na biomassa para a água de lixiviação (v. Tabela C – 31).

As curvas observadas a preto em ambos os gráficos da Figura 4 – 6 referem-se aos valores médios de condutividade obtidos através de regressões logarítmicas efectuadas a cada experiência de lixiviação. A regressão logarítmica efectuada para cada experiência de lixiviação, corresponde a um bom ajuste dos valores práticos, sendo que as curvas médias apresentadas na Figura 4 – 6 foram obtidas através da média das regressões logarítmicas das dezasseis experiências de lixiviação realizadas.

Pela visualização destas mesmas curvas presentes na Figura 4 – 6, constata-se que numa fase inicial a condutividade apresenta um aumento significativo, sendo este aumento cada vez menor até atingir um ponto de saturação onde o valor de condutividade permanece estagnado. O mesmo acontece no segundo ciclo, mas para valores de condutividade um pouco inferiores aos verificados no primeiro ciclo de lixiviação. Os valores de condutividade obtidos ao longo do tempo evidenciam a formação de um gráfico em forma de “ondas” ou também designado de “serras”.

Globalmente, embora apresente alguns inconvenientes, a realização de ensaios de lixiviação em laboratório é um método bastante atractivo uma vez que permite a redução de uma elevada percentagem de matéria inorgânica que se encontra presente maioritariamente na fracção de verdes das plantas (estruturas jovens e tecido activos). Para a fracção de castanhos também ocorrem remoções de constituintes inorgânicos, mas em menor quantidade ao observado para a fracção de verdes. Com tudo isto, é possível concluir que o processo de lixiviação contribuirá com sucesso para uma melhoria das características da biomassa florestal como biocombustível e consequentemente melhorar o processo de combustão tornando-o mais eficiente e reduzindo os problemas técnicos como anteriormente já foram referidos.

### **4.3 SOLUÇÃO DE LIXIVIAÇÃO E SOLÚVEIS DA BIOMASSA**

A subsecção seguinte realça os resultados das análises químicas efectuadas no decorrer do trabalho experimental a fim de caracterizar a composição das amostras dos solúveis de biomassa florestal e da água de lixiviação. Estas análises químicas são de extrema importância e estão relacionadas com os objectivos inicialmente estabelecidos. A importância destas análises prendem-se com o facto das características químicas da biomassa florestal permitirem tirar conclusões acerca da sua qualidade como um biocombustível sólido.

Assim, foram determinadas as concentrações dos elementos químicos para a fracção dos solúveis da biomassa florestal e do agente de lixiviação resultante das várias experiências de lixiviação realizadas durante o trabalho.

Problemas como incrustações nas tubagens, formação de depósitos e corrosão, formação de escórias, fusão das cinzas, entre outros, estão relacionados com a presença de certos elementos no biocombustível sólido. Todos estes problemas causam dificuldades nos processos de combustão, aumentando os custos de operação e diminuindo a eficiência da própria unidade de valorização energética (Jenkins *et al.*, 1996; Bakker e Jenkins, 2003).

Vários estudos têm vindo a ser conduzidos com o objectivo de averiguar o pré-tratamento da biomassa por lixiviação. Esta técnica tem-se mostrado muito vantajosa uma vez que, para além de ser uma técnica muito atractiva a nível económico, permite a remoção dos elementos alcalinos presentes na biomassa, sendo estes transferidos facilmente para o agente de lixiviação.

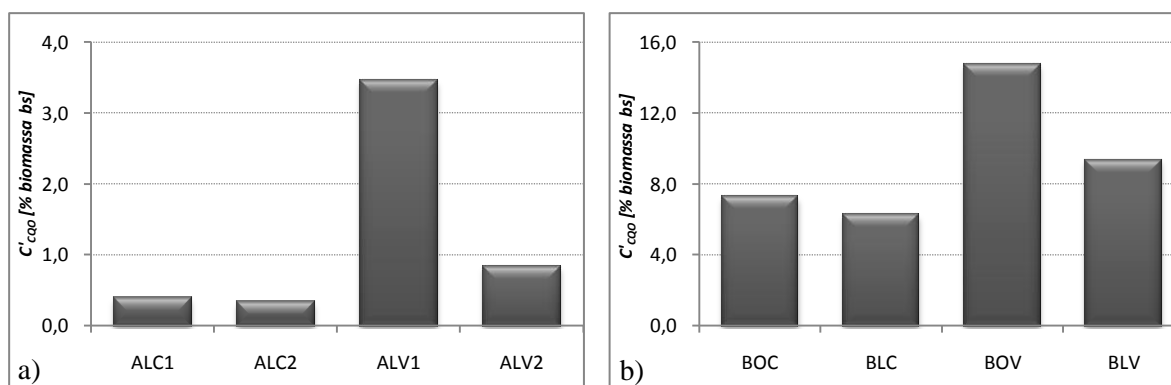
Como já fora mencionado na subsecção 3.2.3, para se poder estudar a evolução sofrida pelas várias amostras de agente de lixiviação recolhidas ao longo das experiências de lixiviação, procedeu-se à elaboração de uma amostra composta de água de lixiviação para cada ciclo de lixiviação e para cada fracção de biomassa em estudo. Das dezasseis amostras de água de lixiviação recolhidas durante os ensaios conduzidos no presente trabalho de investigação, adicionou-se 50 mL de cada amostra para um copo e mediu-se a condutividade da amostra composta. Os valores da condutividade para as quatro amostras compostas podem ser consultados na Tabela C – 32 do Anexo C.7.

As amostras dos solúveis de biomassa foram obtidas pelo processo de extracção descrito na subsecção 3.2.4.7. Às amostras de biomassa trituradas foi adicionado um volume conhecido de água bidestilada e levadas à autoclave a uma temperatura de 120°C. Este processo pode ser visto como uma aceleração do processo de lixiviação em estudo (Oliveira, 2008).

#### 4.3.1 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO

A determinação do *CQO* nas amostras dos solúveis de biomassa e na água de lixiviação permite averiguar a existência de processos de degradação da matéria orgânica presente na biomassa. Os resultados obtidos para este parâmetro são apresentados na Figura 4 – 7 e os cálculos efectuados para as amostras dos solúveis de biomassa e para a água de lixiviação podem ser consultadas nas Tabelas C – 40 e C – 41 do Anexo C.10. Relativamente ao procedimento de calibração, foi construída uma recta de calibração que relaciona a concentração teórica de *CQO* [mg O<sub>2</sub>/L] em função da absorvância medida para os padrões. A calibração para a determinação das

concentrações de *CQO* nas amostras encontra-se no referido anexo na Tabela C – 39 e na Figura C – 9.



**Figura 4 – 7. Representação gráfica dos teores de *CQO*: a) amostras de água de lixiviação, b) amostras dos solúveis de biomassa.**

Pela análise da Figura 4 – 7, verifica-se que as amostras dos solúveis de biomassa apresentam valores de *CQO* bastante superiores às amostras de água de lixiviação. Na Figura 4 – 7.a) é evidente que as amostras de água de lixiviação relativas à fracção de verdes da biomassa possuem valores de *CQO* mais elevados do que a fracção de castanhos. Isto indica que as amostras da fracção de verdes revelam uma maior tendência para a degradação da matéria orgânica presente na biomassa. A água de lixiviação do primeiro ciclo para a fracção de verdes (*ALV1*) atinge o valor de 3,46 [% biomassa bs], sendo esta muito superior ao registado no segundo ciclo (0,84 [% biomassa bs]) ocorrendo uma diminuição de 76 %. A água de lixiviação relativa à fracção de castanhos sofre a mesma tendência, no entanto, verifica-se que os valores de *CQO* são bastante inferiores (0,40 % para o primeiro ciclo e 0,34 % no segundo ciclo), ocorrendo uma diminuição bastante mais reduzida na ordem dos 15 [% biomassa bs] entre o primeiro e segundo ciclo de lixiviação.

Tal como sucedeu para as amostras de água de lixiviação, as amostras dos solúveis de biomassa (v. Figura 4 – 7.b)) comportam-se de forma análoga, isto é, apesar de registarem valores bastantes mais elevados que as amostras de agente de lixiviação, as amostras dos solúveis de biomassa original (*BOC* e *BOV*) apresentam valores superiores às amostras dos solúveis de biomassa que estiveram sujeitas à lixiviação (*BLC* e *BLV*). A fracção de castanhos apresenta uma diminuição de apenas 15 [% biomassa bs], já para a fracção de verdes, a diminuição entre as amostras original e lixiviada (36,5 %) é um pouco maior que na fracção de castanhos, no entanto, é bastante inferior à observada para a mesma fracção na amostra de água de lixiviação aquando da passagem do primeiro para o segundo ciclo.

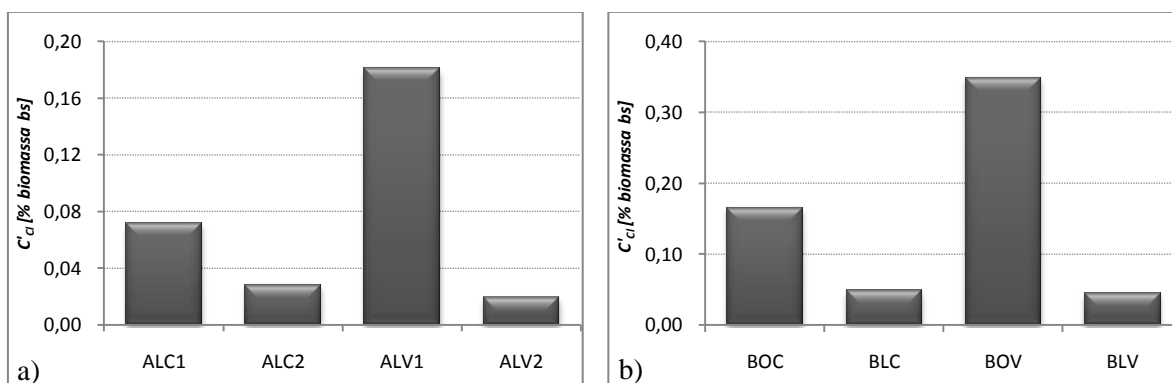
A tendência demonstrada pelas amostras de agente de lixiviação analisadas evidencia que para a fracção de verdes ocorre uma maior degradação da matéria orgânica sendo esta removida em maiores quantidades pelo processo de lixiviação. Constata-se que no primeiro ciclo de lixiviação é

onde ocorre maior remoção de matéria orgânica por parte da lixiviação, sendo que no segundo ciclo essa remoção já é mais suave. O mesmo se verifica para as amostras dos solúveis de biomassa onde se regista uma maior passagem de constituintes orgânicos na fracção de verdes de biomassa original. De salientar que mesmo sofrendo o processo de lixiviação, a amostra de verdes lixiviada (BLV) ainda apresentou um valor bastante alto, o que poderá indiciar que se esteja ainda na presença de um grau elevado de degradação de matéria orgânica.

De uma forma geral, o processo de remoção da matéria orgânica poderá estar relacionado com o teor de cinzas das amostras de biomassa. Se a quantidade de orgânicos solubilizados para a água de lixiviação é elevada significa que o teor de cinzas aumenta, como se verifica para a fracção de verdes nas amostras dos solúveis de biomassa.

#### 4.3.2 CLORETOS

Este elemento, juntamente com os metais alcalinos, tem vindo a ser estudado, nos últimos anos, com o objectivo de analisar a eficiência do processo de lixiviação através da remoção deste constituinte. No presente trabalho de investigação a concentração de cloretos foi determinada através do método do eléctrodo selectivo de ião cloreto. Os resultados obtidos para este elemento nas amostras de água de lixiviação e nos solúveis da biomassa, estão patentes na Figura 4 – 8 e os cálculos efectuados para a obtenção dos valores finais podem ser consultados nas Tabelas C – 43 e C – 44 no Anexo C.10. O resultado da calibração para a determinação das concentrações de cloretos nas amostras pode ser conferido através da Tabela C – 42 e da Figura C – 10 presentes no mesmo anexo. A recta de calibração relaciona a diferença de potencial medido [mV] em função do logaritmo da concentração.



**Figura 4 – 8. Representação gráfica da concentração de Cloretos: a) amostras de água de lixiviação, b) amostras dos solúveis de biomassa.**

Os resultados obtidos para a concentração de cloretos nas amostras evidenciam uma tendência clara para a remoção deste elemento através do processo de lixiviação. Como era de esperar, as amostras

de água de lixiviação (v. Figura 4 – 8.a)) apresentam valores de concentração dos cloretos superiores no primeiro ciclo do que no segundo ciclo de lixiviação para ambas as fracções em estudo. É bastante evidente que a concentração da água de lixiviação para a fracção de verdes apresenta teores de cloretos muito elevados no primeiro ciclo (0,180 [% biomassa *bs*]), havendo uma redução bastante grande de cerca de 89 % para o segundo ciclo (0,019 [% biomassa *bs*]). Na fracção de castanhos a remoção do primeiro (0,072 [% biomassa *bs*]) para o segundo ciclo de lixiviação (0,028 [% biomassa *bs*]) é um pouco mais enfraquecida atingindo o valor de 60 %.

Em relação às amostras dos solúveis de biomassa, é notória uma disposição muito semelhante em relação aos valores obtidos para a água de lixiviação. Pode-se observar pela Figura 4 – 8.b) que as amostras de biomassa original castanhas e verdes são superiores às amostras lixiviadas. A fracção de castanhos regista um decréscimo de 71 %, passando de 0,165 [% biomassa *bs*] na amostra original, para 0,048 [% biomassa *bs*] na amostra castanha sujeita a lixiviação. Na fracção de verdes, inicialmente (*BOV*) apresentou um valor de 0,348 [% biomassa *bs*], sendo removido cerca de 87 % deste elemento através do processo de lixiviação, passando a registar um valor de 0,044 [% biomassa *bs*] para a amostra de verdes lixiviada.

Globalmente, constata-se que existe uma maior concentração de cloretos nas fracções verdes da biomassa florestal. Oliveira (2007) refere que a elevada concentração deste elemento das partes mais jovens da biomassa poderá dever-se ao facto de este interferir nos mecanismos de fotossíntese e de transpiração das plantas. Por outro lado, estudos feitos por Obernberger e Thek (2004) revelam que concentrações elevadas de cloretos podem ser resultado de uma contaminação por produtos químicos, como, insecticidas ou pesticidas.

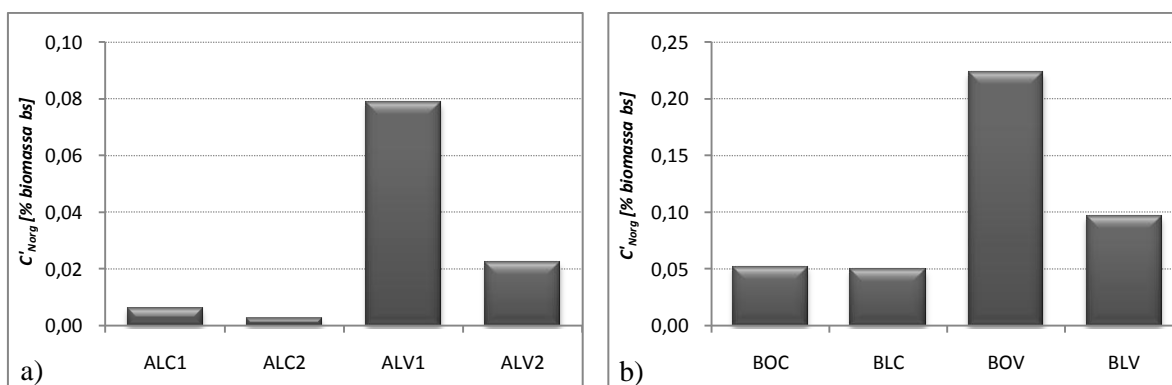
Este composto mostra-se bastante solúvel em água destilada (meio aquoso), uma vez que os resultados obtidos evidenciam uma forte tendência para os cloretos serem mobilizáveis através do processo de lixiviação. Eficiências de remoção bastante elevadas deste composto pelo processo de lixiviação, na ordem dos 90 % para a fracção de verdes e 65 % na fracção de castanhos, estão de acordo com os vários estudos executados, nos últimos anos, relativamente aos processos de lixiviação da biomassa com o objectivo de melhorar as qualidades da biomassa como biocombustível sólido.

#### 4.3.3 AZOTO DE KJELDAHL

A concentração do azoto orgânico foi determinada com recurso ao método macro de Kjeldahl. Este método consiste na digestão do azoto com vista à sua conversão em amoníaco para posterior destilação e medição do potencial da solução por intermédio de um eléctrodo selectivo. Os

resultados das concentrações de azoto de Kjeldahl estão implícitos na Figura 4 – 9 e os cálculos efectuados para a obtenção destes encontram-se em Anexo nas Tabelas C – 46 e C – 47.

A construção da recta de calibração foi efectuada a partir dos padrões de concentração conhecida e em que foram sujeitos ao mesmo tipo de processamento das amostras, ou seja, sofreram a mesma digestão. A recta de calibração relaciona o potencial medido [mV] em função do logaritmo da concentração e pode ser consultada na Tabela C – 45 e na Figura C – 11 do Anexo C.10. Relativamente ao controlo da qualidade analítica dos dados, efectuou-se, também, a medição do potencial para os padrões não digeridos (directos) e procedeu-se à construção da recta de calibração para estes mesmos padrões, podendo ser consultada no Anexo C.11. Observa-se pela leitura da Figura C – 18 em Anexo que durante a realização prática não ocorreu grandes perdas nem contaminações, verificando-se uma recuperação na ordem dos 91 %. Esta Figura relativa ao controlo da qualidade analítica dos dados relaciona a concentração calculada, através dos padrões directos, em função da concentração conhecida, que se obteve através dos padrões digeridos.



**Figura 4 – 9. Representação gráfica da concentração de Azoto de Kjeldahl: a) amostras de água de lixiviação, b) amostras dos solúveis de biomassa.**

Pela visualização da Figura 4 – 9.a) referente às amostras de água de lixiviação, constata-se que a concentração de azoto orgânico é bastante superior no primeiro ciclo de lixiviação para a fracção de verdes em comparação com as restantes amostras. Há um decréscimo da concentração em cerca de 72 %, passando de 0,0786 [% biomassa bs] no primeiro ciclo, para 0,0224 [% biomassa bs] no segundo ciclo. Para a fracção de castanhos, apesar de se verificar uma redução de 56 % entre os dois ciclos de lixiviação, regista-se valores muito reduzidos de teores de azoto orgânico em ambos os ciclos, ocorrendo uma transferência muito pouco significativa deste elemento para a solução de lixiviação comparado com a fracção de verdes.

Os resultados para as amostras dos solúveis de biomassa (v. Figura 4 – 9.b)) evidenciam a presença de azoto orgânico em maiores quantidades nas duas fracções comparativamente às amostras de água de lixiviação. Como era de esperar, a fracção de verdes apresenta quantidades superiores de azoto do que a fracção de castanhos e verifica-se, para esta última, que não ocorre redução

significativa de azoto orgânico da amostra original para a amostra lixiviada (4 % de remoção). Na fracção de verdes há uma remoção de 57 % de azoto orgânico, obtendo-se para a amostra original 0,224 [% biomassa *bs*] e passando para 0,097 [% biomassa *bs*] quando foi sujeita a lixiviação.

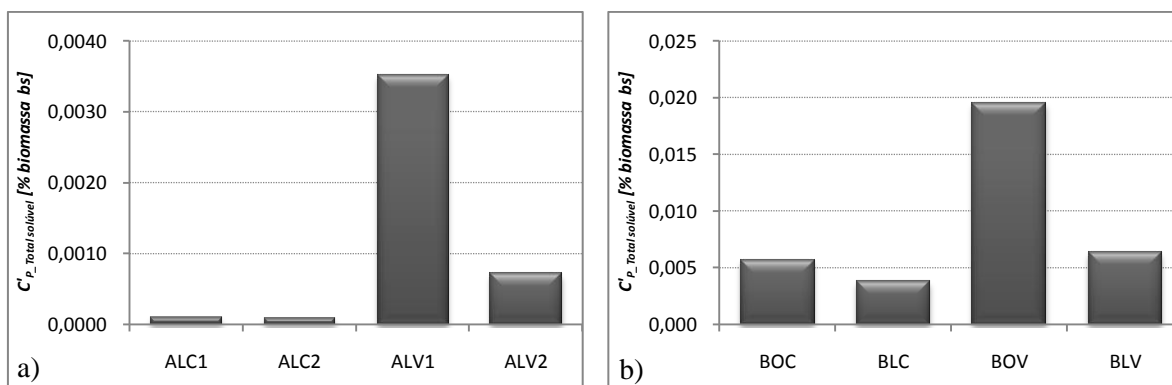
Este elemento desempenha um papel fundamental no crescimento e desenvolvimento da biomassa. Os resultados parecem apontar para uma associação deste elemento às partes mais jovens e activas das plantas já que o azoto orgânico apresenta-se em maiores concentrações nas partes verdes da biomassa.

#### 4.3.4 FÓSFORO TOTAL

Como já referido anteriormente (v. subsecção 3.2.5.4), este elemento é um macronutriente que se encontra associado ao crescimento das plantas. Oliveira (2007) refere que o Fósforo pode ser encontrado em várias formas nas plantas, nomeadamente as mais importantes sob a forma iónica de  $HPO_4^{2-}$  ou  $H_2PO_4^-$  e na forma livre. É um elemento que manifesta uma especial aptidão para os mecanismos fotossintéticos, sendo responsável pela formação de vários compostos, como por exemplo a molécula de ATP.

No presente trabalho, a concentração de Fósforo Total foi calculada pelo método do ácido ascórbico, na qual se procedeu a uma digestão ácida e posteriormente a uma neutralização, terminando com a leitura das absorvâncias no espectrofotómetro. Os resultados obtidos estão expostos na Figura 4 – 10 e os respectivos cálculos encontram-se nas Tabelas C – 49 e C – 50 do Anexo C.10. Para a construção da recta de calibração foi seguido o mesmo procedimento que no Azoto de Kjeldahl, sendo que desta forma a recta de calibração relaciona a absorvância medida em função da concentração teórica [mg P/L]. Pode ser encontrada no mesmo anexo, na Tabela C – 48 e na Figura C – 12. Quanto ao controlo da qualidade analítica, pode-se afirmar que, como sucedido para o Azoto de Kjeldahl, a realização experimental para a determinação das concentrações de Fósforo Total nas amostras decorreu sem grandes perdas ou contaminações e pela Figura C – 20 presente no Anexo C.11 verifica-se que houve uma recuperação bastante boa demonstrada pelo declive da recta próximo da unidade.





**Figura 4 – 10. Representação gráfica da concentração de Fósforo Total: a) amostras de água de lixiviação, b) amostras dos solúveis de biomassa.**

À primeira vista, nas amostras de água de lixiviação, observa-se que o Fósforo Total ostenta valores muito pequenos salientando uma tendência reduzida para a solubilização deste composto em meio aquoso. No entanto a Figura 4 – 10.a) mostra uma tendência semelhante à registada no azoto de Kjeldahl, onde a concentração de Fósforo Total na fracção de castanhos é bastante baixa nos dois ciclos de lixiviação, apresentando para a fracção de verdes valores de Fósforo Total de 0,003516 [% biomassa bs] no primeiro ciclo e 0,000719 [% biomassa bs] para o segundo (remoção de 79 %).

As amostras dos solúveis de biomassa (v. Figura 4 – 10.b)) revelam a mesma disposição que se tem verificado para os elementos anteriores. Assim, na fracção de castanhos ocorre uma redução de Fósforo Total na ordem dos 33 % entre as amostras original e lixiviada. Já a fracção de verdes original é reveladora de uma elevada taxa de libertação do Fósforo Total com valor atingir os 0,0196 [% biomassa bs] e a amostra de biomassa lixiviada apresenta um valor de 0,0064 [% biomassa bs], havendo uma remoção de cerca de 67 %.

No geral, detectou-se quantidades muito pequenas de Fósforo Total nas amostras de água de lixiviação, nomeadamente na fracção de castanhos, revelando grande apatia relativamente às partes velhas das plantas. Este elemento evidencia uma maior propensão para a fracção de verdes de biomassa, pois como já mencionado, este elemento está associado aos mecanismos fotossintéticos da planta.

#### 4.3.5 METAIS ALCALINOS

Vários estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de averiguar a existência de um pré-tratamento eficaz na remoção de alguns elementos inorgânicos. Estudos conduzidos por Jenkins *et al.* (1996) ou Turn *et al.* (1997) revelam que o tratamento por lixiviação a partir da água poderá reduzir em grandes percentagens os teores de elementos alcalinos presentes na biomassa.

Potenciais problemas, como a corrosão e a diminuição da temperatura de fusão das cinzas, poderão ser minimizados através deste tipo de tratamento da biomassa que se revela muito eficaz na remoção dos elementos alcalinos.

Tal como se procedeu para os elementos anteriores, para a determinação dos metais alcalinos presentes nas amostras dos solúveis de biomassa florestal foi necessário recorrer ao processo de extracção a uma temperatura de 120°C na autoclave. As amostras de água de lixiviação foram sujeitas unicamente a um processo de centrifugação. Posteriormente, as amostras líquidas foram levadas à digestão ácida para eliminar a matéria orgânica existente.

A concentração de cada elemento solúvel presente na biomassa foi determinada por espectroscopia. O Potássio e o Sódio foram determinados por espectroscopia de emissão atómica, enquanto o Cálcio e o Magnésio foram determinados por espectroscopia de absorção atómica com comprimentos de onda fixados nos 422,7 e 285,2 nm, respectivamente.

Os resultados finais da determinação dos quatro metais alcalinos em estudo estão representados na Figura 4 – 11 e os cálculos para sua obtenção são apresentados no Anexo C.10. Para o Potássio (*K*) são apresentados os resultados nas Tabelas C – 52 e C – 53, os valores relativos ao Sódio (*Na*) vêm nas Tabelas C – 55 e C – 56, relativamente ao Cálcio (*Ca*) e Magnésio (*Mg*) são apresentados nas Tabelas C – 58 e C – 59 e nas Tabelas C – 61 e C – 62, respectivamente. O procedimento para a construção da recta de calibração para cada elemento alcalino foi exactamente o mesmo, relacionando a concentração teórica em função da intensidade (*K* e *Na*) ou da absorvância (*Ca* e *Mg*). Houve necessidade de efectuar regressões quadráticas uma vez que a regressão linear não ajustava de forma conveniente os resultados obtidos. Os resultados das calibrações vêm citados no Anexo C.10, pelas Tabelas C – 51, C – 54, C – 57 e C – 60 e pelas Figuras C – 13, C – 14, C – 15 e C – 16, referentes ao *K*, *Na*, *Ca* e *Mg*, respectivamente.

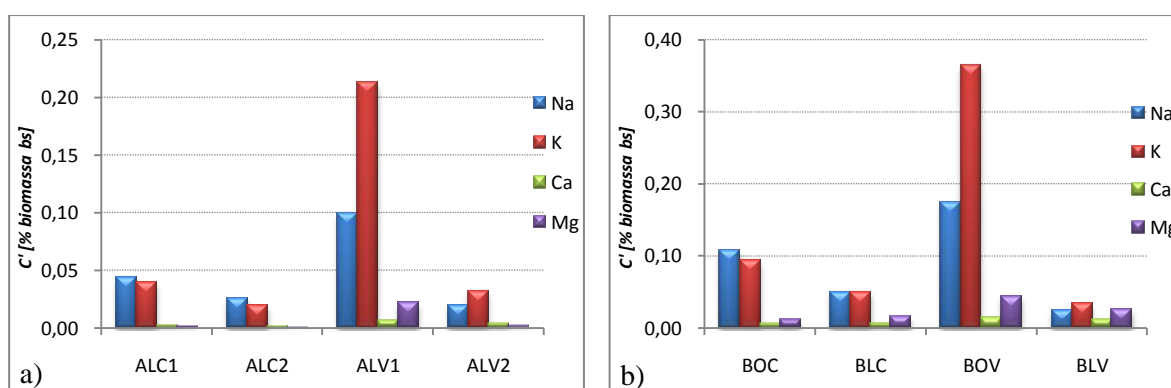


Figura 4 – 11. Representação gráfica da concentração dos metais alcalinos: a) amostras de água de lixiviação, b) amostras dos solúveis de biomassa.

Pela análise da Figura 4 – 11, certifica-se que, de uma forma geral, o *K* e o *Na* revelam uma tendência bastante superior de serem mobilizados pelo processo de lixiviação. Estes dois elementos apresentam resultados bastante mais altos do que o *Ca* e o *Mg*. Verifica-se, também, como aconteceu para os outros elementos analisados anteriormente, que a fracção de verdes apresenta-se bastante acima relativamente à fracção de castanhos no que diz respeito à quantidade de elementos alcalinos que estão presentes na sua constituição.

A Figura 4 – 11.a) mostra a evolução sofrida pelos elementos alcalinos quando sujeitos ao processo de lixiviação com água destilada. O elemento alcalino que mais foi transferido para a água de lixiviação, na fracção de castanhos, foi o *Na* (total dos dois ciclos de 0,069 % *bs*), seguido do *K* (total de 0,060 % *bs*) e em quantidades muito pequenas o *Ca* (total de 0,0035 % *bs*) e o *Mg* (total de 0,0021 % *bs*). Para a fracção de verdes, o elemento mais mobilizado foi o *K* com um total de 0,245 [% biomassa *bs*], depois o *Na* com 0,120 [% biomassa *bs*], seguido do *Mg* (total de 0,0234 % *bs*) e do *Ca* (0,0095 % *bs*).

Ainda relativo às amostras do agente de lixiviação referente à fracção de castanhos, constata-se que o *K* e o *Na* apresentam uma remoção do primeiro para o segundo ciclo de 50,2 % e 41,9 %, respectivamente. O *Ca* e o *Mg*, apesar de registarem valores muito inferiores, são de notar uma redução de 40,0 % e 57,6 %, respectivamente. Quanto a fracção de verdes, ocorrem remoções mais acentuadas entre o primeiro e segundo ciclos, na ordem dos 85 % para o *K* e 80 % para o *Na*. É de salientar uma fraca quantidade de *Ca* na fracção de verdes, registando uma remoção de apenas 42 % e, por outro lado, o *Mg* apresenta uma remoção significativa de 92,5 %.

As amostras relativas aos solúveis de biomassa estão patentes na Figura 4 – 11.b) e mostram uma propensão semelhante à registada para as amostras de água de lixiviação. Portanto, verifica-se que o *Na* e o *K* são elementos mais solúveis em água em oposição ao *Ca* e *Mg* que apresentam valores mais reduzidos. As fracções de biomassa original (de verdes e de castanhos) mostram-se bastante superiores às amostras de biomassa lixiviadas evidenciando uma eficaz remoção de elementos alcalinos pelo processo de lixiviação da biomassa. Para a fracção de castanhos original, o *Na* apresenta o valor mais elevado com 0,107 [% biomassa *bs*], seguido do *K* com 0,093 [% biomassa *bs*], *Mg* (0,012 % *bs*) e por último o *Ca* (0,0054 % *bs*). Quanto à fracção de verdes original, elementos com o *K* e *Na* são bastante solúveis com valores de 0,364 [% biomassa *bs*] e 0,174 [% biomassa *bs*], respectivamente. Longe destes valores, apresentam-se o *Mg* com 0,043 [% biomassa *bs*] e o *Ca* com 0,0134 [% biomassa *bs*].

Em comparação com as amostras solúveis de biomassa que foram sujeitas a lixiviação, importa referir que, mais uma vez, o comportamento dos elementos é semelhante, na medida em que o *K* e o *Na* são os elementos que apresentam maior percentagem de remoção. Assim, a fracção de verdes

da biomassa florestal apresenta remoções de 90,5 % para o *K* e 85,6 % para o *Na*. Já o *Mg* e o *Ca* não se mostram tão solúveis na fracção de verdes com percentagens de remoções bastante longe das verificadas para o *K* e *Na*, com 39,1 % e 17,8 %, respectivamente. A fracção de castanhos exhibe um efeito menos acentuado do processo de lixiviação com remoções de *Na* de 53,2 % e para o *K* de 46,2 %. De salientar que no caso do *Ca* e do *Mg* as variações são muito pequenas e houve mesmo um enriquecimento destes dois elementos, quando comparadas as amostras originais e lixiviadas.

Dos elementos alcalinos estudados, o *K* é o principal constituinte da biomassa florestal e desempenha funções importantes como macronutriente na nutrição das plantas (Bakker e Jenkins, 2003). Este elemento é absorvido facilmente, sob a forma de ião  $K^+$ , devido à sua elevada solubilidade e assume um papel importante nos processos e mecanismos bioquímicos das plantas, como a fotossíntese, estando associado às partes verdes das mesmas. Este facto vem ao encontro dos resultados do presente trabalho de investigação onde é afirmado que este elemento é o mais predominante e o que é mais facilmente removido pelo processo de lixiviação. O *Na* é um elemento muito semelhante ao *K* e desempenha funções ao nível da fotossíntese e da regulação estomática (Silva, 2009). De uma forma geral, estes dois elementos mostram-se bastante acima das concentrações do *Ca* e do *Mg*, apresentando concentrações bastante elevadas para as amostras da fracção de verdes original (*BOV*) e são removidos em grandes quantidades no primeiro ciclo de lixiviação (*ALVI*) para esta mesma fracção de verdes da biomassa florestal.

O *Mg* é também um macronutriente e é absorvido pelas plantas sob a forma de ião  $Mg^{2+}$ . Também desempenha algumas funções de relevo como a fosforilação e a síntese proteica e é um importante constituinte da clorofila (Silva, 2009). Perante estas afirmações e os resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que este elemento se encontra associado à fracção das plantas jovens, ou seja, apresenta-se em grandes quantidades na fracção de verdes em comparação com as partes velhas e castanhas da biomassa florestal.

O *Ca* é absorvido sob a forma de ião  $Ca^{2+}$ . É um macronutriente que se encontra em grandes concentrações nos solos, no entanto, este possui uma mobilidade muito reduzida. Este elemento desempenha funções sobretudo estruturais, como a estabilização da parede celular e da membrana plasmática (Silva, 2009). Portanto, mais uma vez, é um elemento que se encontra associado às partes verdes da biomassa florestal e os resultados obtidos indicam isso mesmo.

Em suma, estes dois últimos elementos alcalinos revelam-se bastante mais persistentes ao tratamento executado por lixiviação, na medida em que apresentam concentrações muito mais baixas em todas as amostras analisadas, comparativamente com o *K* e o *Na*.

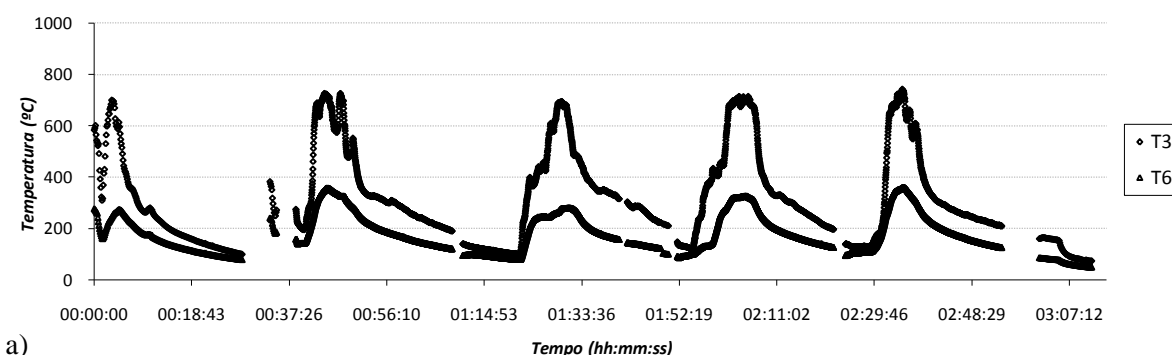
#### 4.4 COMBUSTÃO DA BIOMASSA

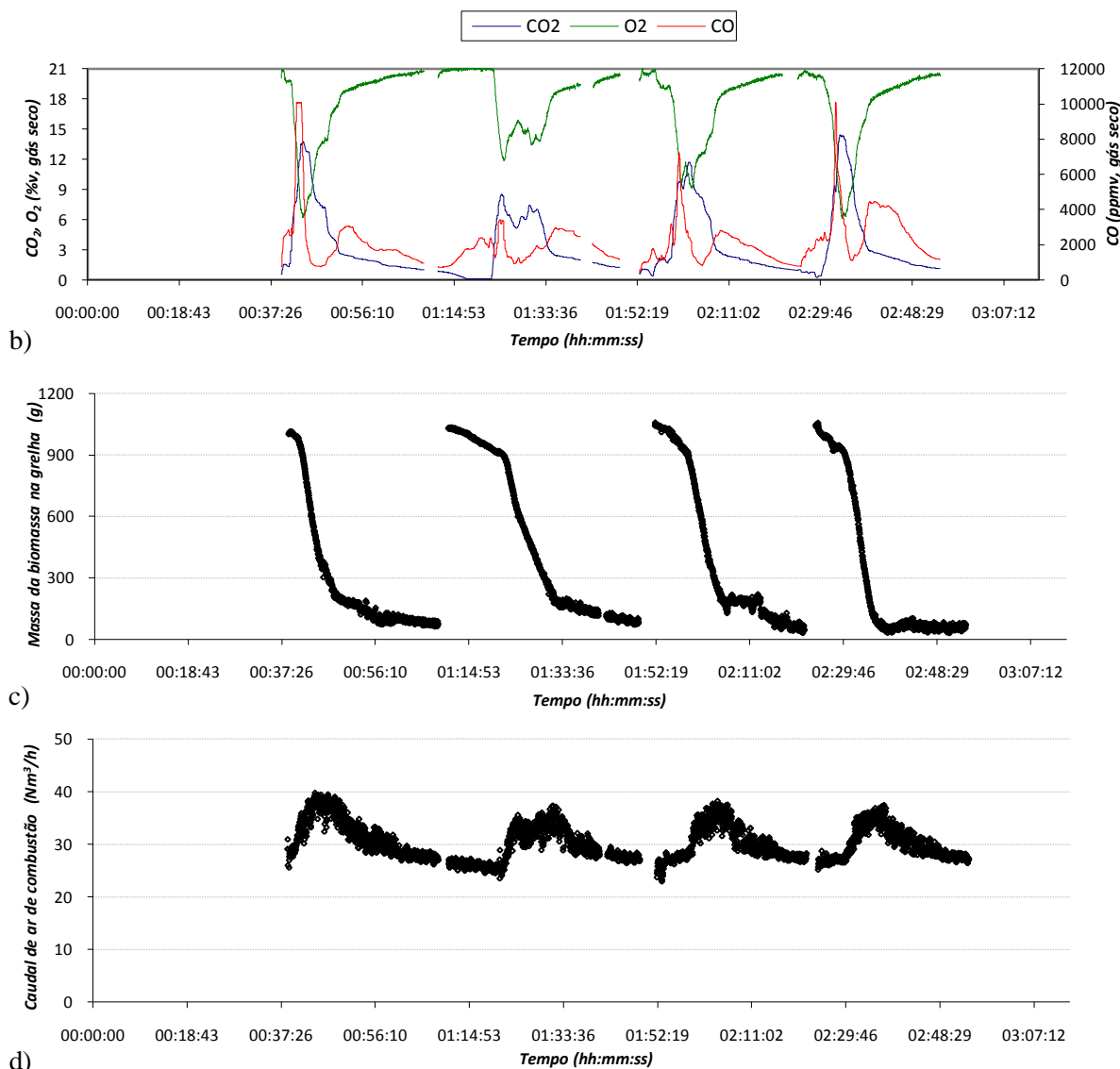
A combustão da biomassa pode contribuir com efeitos adversos para os vários componentes do sistema de combustão. Constituintes inorgânicos presentes na biomassa florestal podem causar vários problemas técnicos como já aqui foi mencionado. As experiências de combustão da biomassa realizadas neste presente trabalho surgem como o objectivo de poder comparar a libertação de alguns compostos gasosos resultantes da conversão térmica das amostras originais de biomassa florestal relativamente às amostras que foram sujeitas ao processo de lixiviação.

Assim, antes de dar início aos ensaios de combustão da biomassa florestal, procedeu-se à montagem dos dois sistemas de análises que compunham a instalação experimental. Estes sistemas de análises são: o sistema de amostragem e análise gasosa e o sistema de amostragem das emissões de cloretos e amónia. A descrição detalhada de cada sistema de análise encontra-se apresentada na subsecção 3.2.6.

Nas Figuras 4 – 12 a 4 – 15 são apresentados os resultados obtidos relativamente ao consumo de biomassa na grelha, caudal de ar de combustão, temperatura e composição do efluente gasoso durante a combustão das amostras de biomassa secas ao ar e lixiviadas.

Perante os resultados obtidos para as quatro experiências de combustão de biomassa, é possível afirmar que se observam duas fases distintas durante a conversão energética das cargas de biomassa. Inicialmente, ocorre uma fase de queima de biomassa caracterizada por uma forte instabilidade ao qual corresponde a fase de desvolatilização e respectiva combustão dos voláteis libertados. Numa fase posterior, ocorre a fase de combustão do carbonizado onde é caracterizada por uma acalmia do processo de combustão.





**Figura 4 – 12. Experiência de combustão de biomassa relativa à fracção de castanhos originais secos ao ar.**

Na Figura 4 – 12 é apresentada a informação relativa à combustão dos feixes de biomassa da fracção de castanhos originais secos ao ar.

A experiência de combustão realizada com a fracção de castanhos originais secos ao ar teve uma duração total de cerca de 3 horas, durante a qual se utilizaram quatro cargas de biomassa. O aquecimento do fogão doméstico foi realizado com a combustão de uma carga de biomassa (fracção de castanhos de tojo seco ao ar) ao qual se seguiu a introdução da primeira carga de biomassa (38') e monitorização das variáveis operatórias e recolha dos dados. As restantes cargas de biomassa foram colocadas na câmara de combustão de uma forma sequencial. A 2ª carga foi colocada às 1h10m, a 3ª carga ao fim de 1h50m e a 4ª carga às 2h25m após o início da experiência.

A Figura 4 – 12.a) mostra a evolução da temperatura ao longo do tempo em dois locais diferentes. Os valores máximos de temperatura no interior da câmara de combustão estão localizados na gama

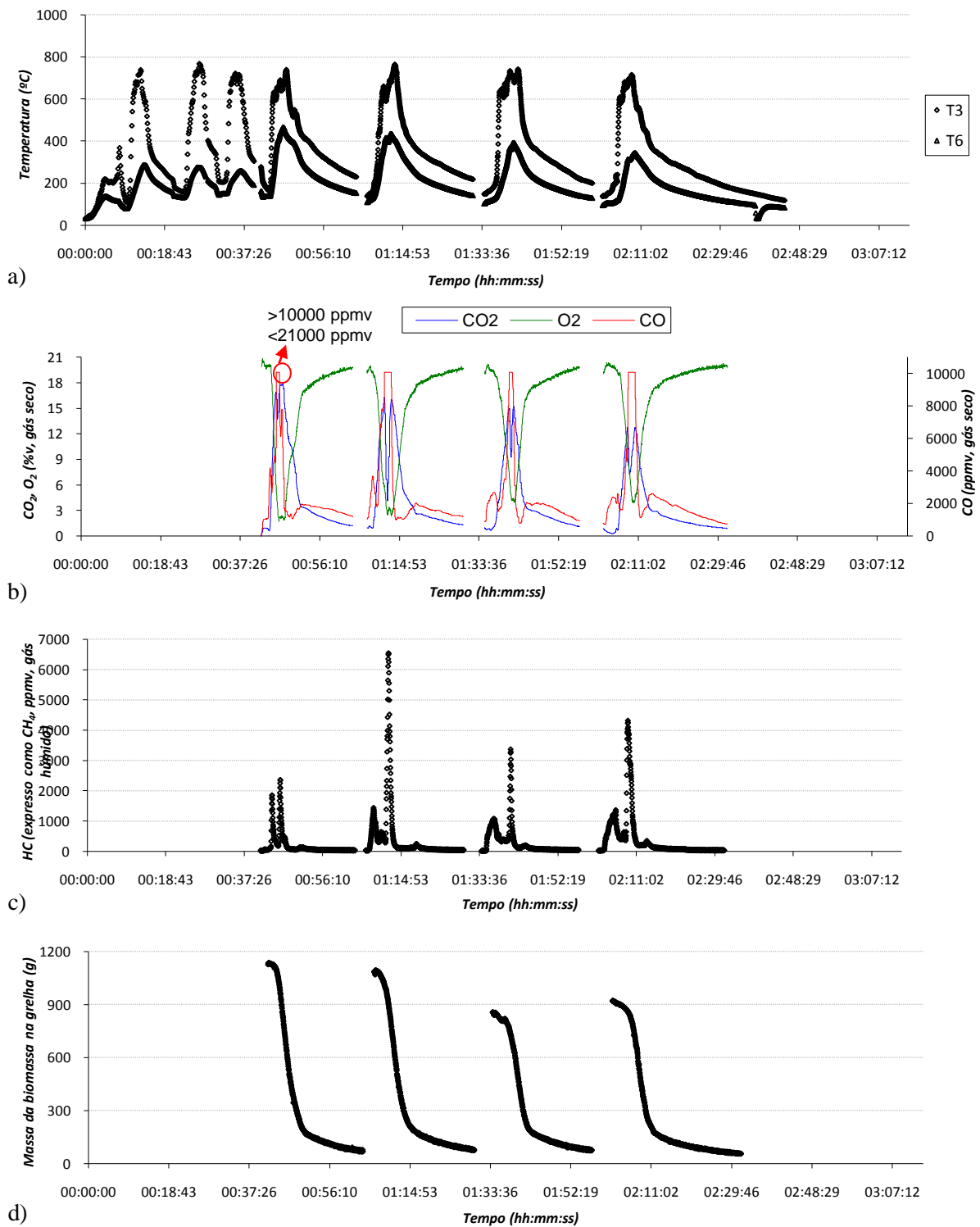
690 – 740°C e na exaustão registam-se temperaturas máximas na gama 280 – 360°C. Verifica-se que aquando da introdução de uma carga de biomassa ocorre um aumento de temperatura até atingir o valor máximo. Este acontecimento é devido à fase de desvolatilização e respectiva combustão dos voláteis (Fase de chama). Após esta fase, a temperatura apresenta um decréscimo gradual característico da fase de combustão do carbonizado.

A evolução das concentrações dos gases ( $CO$ ,  $CO_2$  e  $O_2$ ) presentes no efluente gasoso, durante a experiência de combustão, está patente na Figura 4 – 12.b). Verifica-se um comportamento semelhante dos gases para as quatro cargas de biomassa introduzidas durante a experiência. Como é visível no gráfico, após a colocação da carga de biomassa, o  $CO$  atinge um pico da sua concentração referente à fase de libertação dos voláteis. Escassos momentos depois deste acontecimento, verifica-se uma diminuição acentuada na concentração de  $O_2$  e um aumento brusco da concentração de  $CO_2$  devido à combustão dos voláteis libertados. Na fase de combustão do carbonizado, o  $CO$  atinge um segundo pico na sua concentração, enquanto o  $CO_2$  vai diminuindo gradualmente ao longo do tempo.

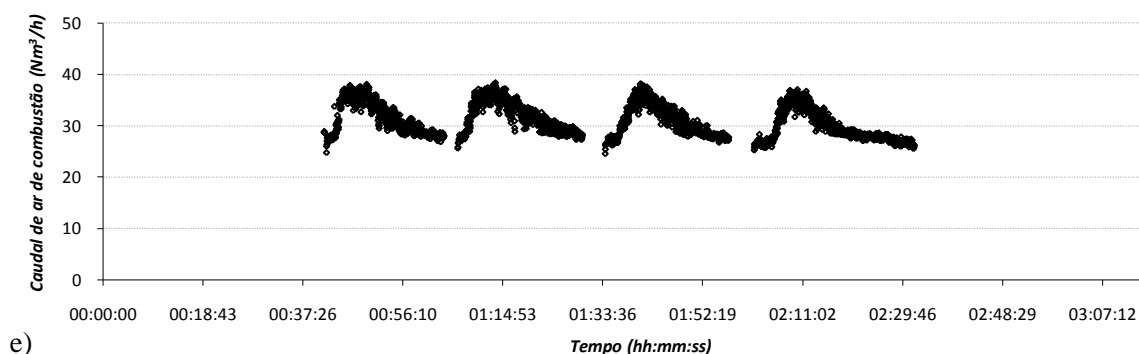
Ao longo da experiência de combustão para a fracção de castanhos, são atingidos valores mínimos de concentração de  $O_2$  até próximos dos 6 %v (primeira e quarta cargas). O  $CO$  atinge valores máximos acima dos 10000 ppmv para as mesmas cargas de biomassa e o  $CO_2$  atinge um máximo de 14,5 %v para a última carga de biomassa.

A observação da Figura 4 – 12.c) permite assegurar que as quatro cargas de biomassa introduzidas durante o ensaio possuem, sensivelmente, a mesma massa inicial. Verifica-se que na fase de desvolatilização e combustão de voláteis ocorre grandes perdas de massa de biomassa com valores a rondar os 80 %. Esta fase inicial apresenta elevados consumos de biomassa na gama de 2,5 a 4,9 [kg/h], enquanto na fase de combustão do carbonizado estes consumos são muito reduzidos na ordem dos 0,3 a 0,6 [kg/h].

Na Figura 4 – 12.d) é possível observar, para todas as cargas de biomassa, que existe um aumento de caudal de ar de combustão durante a fase da libertação e combustão dos voláteis para valores a rondar os 40 [Nm<sup>3</sup>/h], ocorrendo posteriormente uma ligeira diminuição do caudal de ar para valores abaixo dos 30 [Nm<sup>3</sup>/h] durante a fase de combustão do carbonizado.







**Figura 4 – 13. Experiência de combustão de biomassa relativa à fracção de castanhos lixiviados secos ao ar.**

A Figura 4 – 13 apresenta os resultados obtidos relativos à combustão de feixes de biomassa da fracção de castanhos lixiviados secos ao ar. A experiência de combustão teve a duração total de cerca de 2h30m, na qual se utilizaram quatro cargas de biomassa sujeitas ao tratamento por lixiviação. O aquecimento do fogão foi efectuado através da combustão de três cargas de biomassa, sendo posteriormente iniciada a monitorização com a colocação da primeira carga ao minuto 40'. A combustão das restantes cargas de biomassa tiveram início às 1h08m, 1h35m e 2h03m.

A evolução da temperatura durante a experiência é demonstrada pela Figura 4 – 13.a) e evidencia uma tendência muito semelhante à verificada para a experiência anterior. A temperatura nos dois locais aumenta bastante, inicialmente, até atingir valores máximos na fase de desvolatilização e combustão dos voláteis, diminuindo progressivamente na fase de combustão do carbonizado. O interior da câmara de combustão atinge valores máximos na gama 715 – 770°C e na conduta de exaustão os valores máximos de temperatura apresentam-se na gama 340 – 470°C.

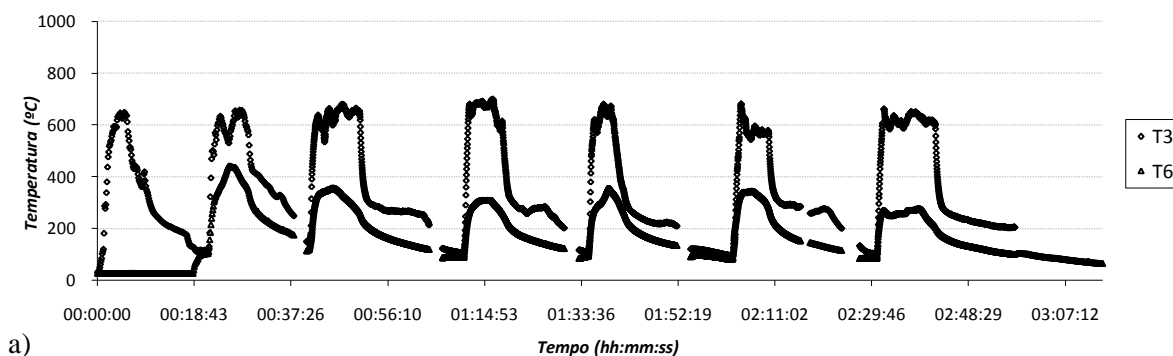
A concentração da composição gasosa ao longo do tempo de duração da experiência é apresentada na Figura 4 – 13.b). A performance manifestada pelos gases  $CO$ ,  $CO_2$  e  $O_2$  ao longo do tempo é muito semelhante à experiência de combustão relativa à fracção de castanhos originais. Para as quatro cargas de biomassa, são visíveis as elevadas concentrações de  $CO$  acima dos 10000 ppmv manifestadas durante a fase de libertação dos voláteis. Os picos de  $CO$  acontecem muito rápido baixando logo de seguida a sua concentração. Ligeiros segundos depois da libertação de voláteis, ocorre um consumo bastante elevado de  $O_2$  devido à combustão dos voláteis libertados. O  $O_2$  chega a atingir valores abaixo dos 2 %v (primeira carga) durante esta fase. A concentração de  $CO_2$ , durante esta mesma fase, apresenta um aumento brusco podendo atingir valores próximos dos 18 %v (primeira carga). Posteriormente, a fase de combustão do carbonizado é caracterizada por um ligeiro aumento do  $CO$  (2º pico), diminuição gradual da concentração de  $CO_2$  e o  $O_2$  é restabelecido para os valores próximos dos 21 %v.

Na Figura 4 – 13.c) é apresentada a concentração de *HC* medida ao longo da experiência de combustão. É visível que na fase de desvolatilização e respectiva combustão dos voláteis ocorrem máximos de produção da concentração de *HC*, baixando a sua concentração durante a combustão do carbonizado. Verifica-se que, para cada carga de biomassa, há produção de dois picos de concentração. Um máximo absoluto durante a combustão de voláteis e um máximo relativo durante a fase de combustão do carbonizado.

A Figura 4 – 13.d) evidencia a existência de duas fases distintas com diferentes consumos de biomassa. A fase de combustão dos voláteis onde ocorre um elevado consumo de biomassa entre os 4,7 e 6,9 [kg/h]. E a fase de combustão do carbonizado onde o consumo de biomassa é bastante mais reduzido entre 0,4 e 0,7 [kg/h]. Por último, os resultados obtidos para o caudal de ar de combustão mostram-se muito semelhantes aos verificados na experiência anterior (v. Figura 4 – 13.e)).

Efectuando uma comparação entre as duas experiências anteriores, relativos à fracção de castanhos original e lixiviada (v. Figuras 4 – 12 e 4 – 13), pode-se concluir que não se evidenciaram grandes diferenças entre eles. Comparando as espécies gasosas analisadas, conclui-se que não é evidente o decréscimo das concentrações das espécies gasosas relativas ao ensaio da fracção sujeita ao tratamento por lixiviação, tendo-se mesmo verificado um aumento nas concentrações de *CO* e *CO*<sub>2</sub> e um maior consumo de *O*<sub>2</sub> durante a fase de libertação e combustão dos voláteis. A grande diferença registada para a concentração de *CO* é verificada na fase de combustão do carbonizado onde se manifestou uma diminuição de *CO* durante esta fase para o ensaio relativo à fracção de castanhos lixiviada.

Em termos de consumo de biomassa, também não é evidente um menor consumo de biomassa para a fracção de castanhos lixiviados. Contrariamente aquilo que era de esperar, verifica-se, de uma forma geral, que na fracção de castanhos lixiviados há um maior consumo de biomassa com valores a rondar os 5 [kg/h], enquanto a fracção de castanhos originais evidencia um consumo próximo dos 4 [kg/h].



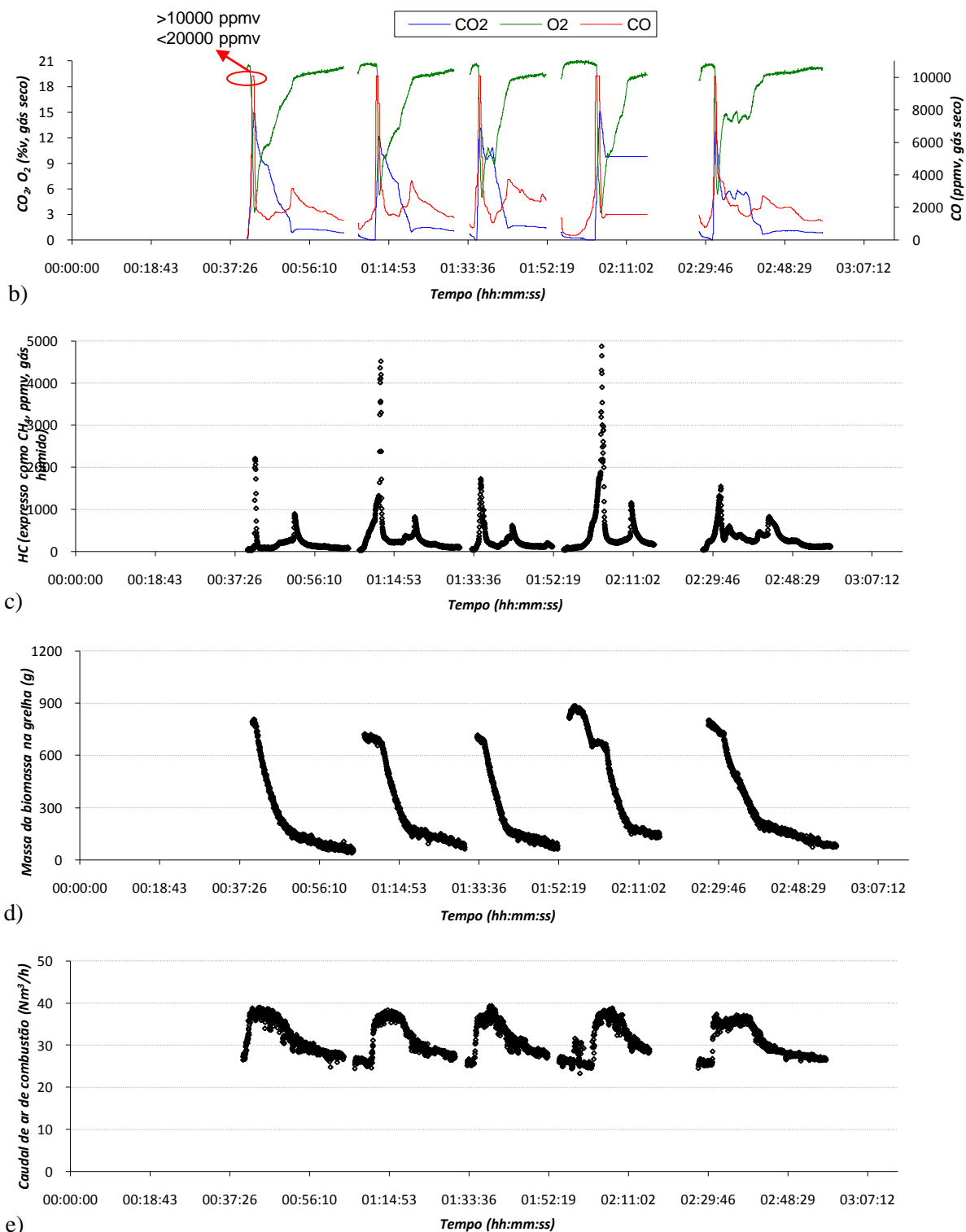


Figura 4 – 14. Experiência de combustão de biomassa relativa à fracção de verdes originais secos ao ar.

Na Figura 4 – 14 são exibidos os resultados obtidos na experiência de combustão de feixes de biomassa da fracção de verdes originais secos ao ar. Esta experiência de combustão teve a duração total de 3 horas, durante a qual se utilizaram cinco cargas de biomassa da fracção de verdes. O aquecimento do fogão foi realizado com a combustão de duas cargas de biomassa ao que se seguiu

o período de monitorização com a colocação da primeira carga ao minuto 40'. A combustão das restantes cargas de biomassa foi realizada de forma sequencial às 1h07m, 1h33m, 1h55m e 2h27m.

Na Figura 4 – 14.a) esta patente a evolução da temperatura durante o ensaio de combustão e como se pode constatar, o comportamento deste parâmetro é muito semelhante ao registado para os ensaios da fracção de castanhos. As temperaturas máximas são atingidas pouco tempo depois da introdução da carga de biomassa, sendo característico da fase de combustão dos voláteis. O termopar  $T_3$  regista temperaturas máximas na gama de 660 – 700°C e o termopar  $T_6$  assinala temperaturas na gama de 280 – 360°C. É evidente uma maior instabilidade da temperatura no interior da câmara de combustão ( $T_3$ ) aquando da libertação e combustão dos voláteis.

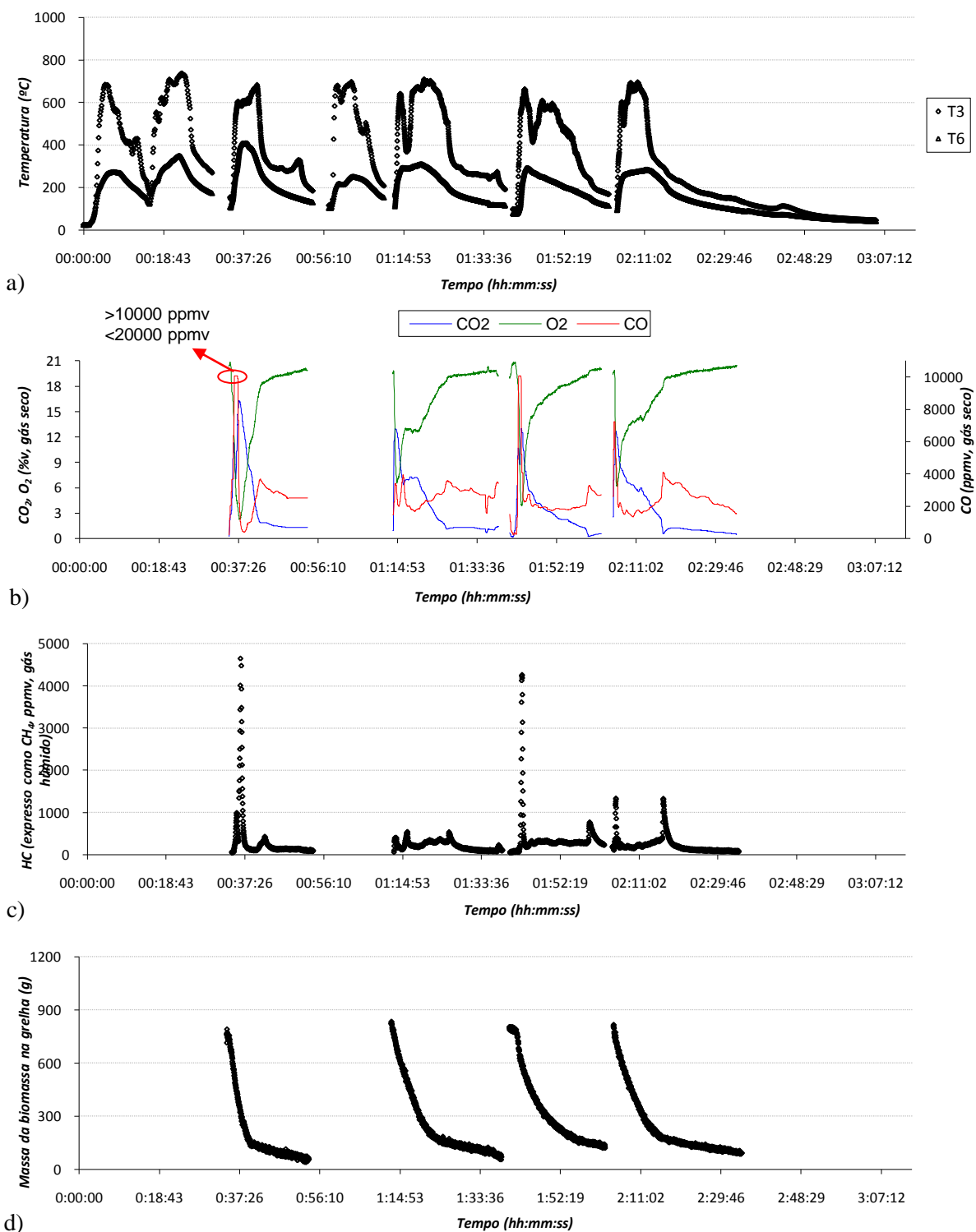
A Figura 4 – 14.b) mostra a evolução dos gases de combustão ao longo da experiência relativa à fracção de verdes originais. Verifica-se uma tendência muito semelhante dos gases ao longo da experiência, sendo que neste caso parece evidenciar um comportamento mais instável dos gases. Ao fim de aproximadamente um minuto, após a colocação da carga de biomassa, inicia-se a fase de desvolatilização com o  $CO$  a atingir o máximo da sua concentração acima dos 10000 ppmv. Esta fase dura apenas alguns instantes, ocorrendo uma diminuição de  $CO$  logo de seguida. Nos instantes seguintes, dá-se início à fase de combustão dos voláteis com a diminuição da concentração de  $O_2$  e uma elevada produção de  $CO_2$ . Posteriormente, ocorre a fase de combustão do carbonizado com a concentração das espécies gasosas a evoluir para os valores normais de concentração.

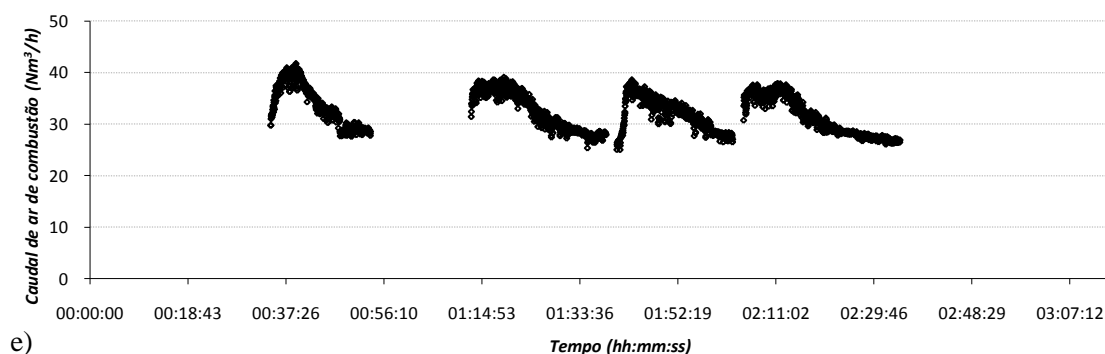
Durante a fase de combustão dos voláteis, o  $O_2$  chega a atingir valores mínimos próximos dos 3 %v (primeira carga) e a concentração máxima de  $CO_2$  registada durante a experiência ronda os 15 %v. De salientar que, a quarta carga não regista valores de  $CO$  e  $CO_2$  durante a fase de combustão do carbonizado, uma vez que, este acontecimento se deveu ao analisador MIR ter entrado em “Zero Ref” a meio do ensaio de combustão.

A concentração de  $HC$  está ilustrada na Figura 4 – 14.c). É atingido um máximo absoluto durante a fase de combustão dos voláteis e um máximo relativo durante a fase de combustão do carbonizado em todas as cargas de biomassa. Valores de máximos absolutos mais elevados são atingidos durante a combustão da segunda (4520 ppmv) e da quarta cargas (4870 ppmv). Os máximos relativos mais altos registaram-se na combustão da primeira e quarta cargas com valores de 890 e 1150 ppmv, respectivamente.

O consumo de biomassa durante a experiência é apresentado na Figura 4 – 14.d). Verifica-se, mais uma vez, que na fase de libertação e combustão dos voláteis ocorre um elevado consumo de biomassa entre 3,0 e 4,8 [kg/h]. Nesta fase, a biomassa perde cerca de 70 a 80 % da sua massa total. Na fase de combustão do carbonizado, os consumos de biomassa rondam os 0,6 [kg/h].

O caudal de ar admitido na câmara de combustão é representado pela Figura 4 – 14.e) e observa-se uma tendência idêntica à verificada para os ensaios anteriores.





**Figura 4 – 15. Experiência de combustão de biomassa relativa à fracção de verdes lixiviados secos ao ar.**

A Figura 4 – 15 apresenta a informação relativa à experiência de combustão dos feixes de biomassa da fracção de verdes lixiviados secos ao ar. A experiência teve uma duração total próxima das 3 horas, durante a qual se utilizaram quatro cargas de biomassa sujeitas ao tratamento por lixiviação. O período de aquecimento foi garantido com a combustão de três cargas de biomassa, ao qual se seguiu a colocação da primeira carga (minuto 34') e período de monitorização das variáveis operacionais.

A análise da Figura 4 – 15.a) permite averiguar que a temperatura no interior da câmara de combustão pode atingir valores máximos de aproximadamente 700°C enquanto a temperatura na conduta de exaustão regista valores máximos de cerca de 300°C. Constata-se que este parâmetro operacional, ao longo da experiência de combustão, assinalou uma tendência análoga às experiências anteriores.

Na Figura 4 – 15.b) é apresentada a evolução sofrida pelos gases durante a combustão das cargas de biomassa para a fracção de verdes lixiviados. A composição gasosa monitorizada durante a experiência revelou um comportamento idêntico ao que se tem vindo a verificar nas experiências anteriores. O  $CO$  atinge máximos da sua concentração momentos antes de se verificar o pico de produção de  $CO_2$  e o maior consumo de  $O_2$ . Estes acontecimentos sucedem-se muito rápido (poucos segundos) e dizem respeito à fase de libertação e combustão dos voláteis. A libertação dos voláteis leva à formação do pico de  $CO$  acima dos 10000 ppmv. A fase de combustão dos voláteis conduz a uma diminuição brusca nas concentrações de  $O_2$  até valores entre 2 – 6 %v e a um aumento das concentrações de  $CO_2$  próximos dos 16 %v (primeira carga).

Observando a Figura 4 – 15.c) relativa à concentração de  $HC$ , constata-se que sofreu uma evolução muito semelhante ao ensaio da fracção de verdes original. A primeira e terceira cargas registam valores máximos absolutos um pouco elevados de 5500 e 4260 ppmv e os máximos relativos são atingidos na fase do carbonizado com valores de 430 e 770 ppmv, respectivamente. É de salientar que a segunda e quarta cargas apresentam valores relativamente baixos para as concentrações de

*HC*. A segunda carga atinge dois máximos de 540 ppmv e a quarta carga regista dois picos de 1340 e 1330 ppmv.

Como se pode observar pela Figura 4 – 15.d), a grande percentagem de perda de massa ocorre na fase de desvolatilização e combustão dos voláteis. Verifica-se há um consumo elevado de biomassa entre 3,0 – 6,8 [kg/h]. Na fase de maior acalmia (combustão do carbonizado) o consumo de biomassa é reduzido para valores entre 0,3 a 0,6 [kg/h].

Quanto ao caudal de ar de combustão (v. Figura 4 – 15.e)), verifica-se que durante a fase de libertação e combustão dos voláteis há um aumento de caudal para os 40 [Nm<sup>3</sup>/h], diminuindo progressivamente à medida que se avança no tempo para valores abaixo dos 30 [Nm<sup>3</sup>/h].

Comparando as experiências relativas à fracção de verdes original e lixiviada, não se pode tirar uma conclusão plausível sobre a influência que o tratamento por lixiviação tem na biomassa mais jovem. A grande diferença observável entre os ensaios da fracção de verdes reside no facto da concentração de *CO* apresentar resultados um pouco inferiores para a fracção de verdes lixiviada. Esta afirmação é notoriamente observável sobretudo, durante a fase de desvolatilização e combustão dos voláteis, para a segunda e quarta cargas de biomassa (v. Figura 4 – 15.b)). Uma outra diferença bastante evidente, para estas duas cargas de biomassa, é a grande diminuição sofrida pela concentração de *HC* durante a conversão energética.

De uma forma global, conclui-se que a desvolatilização e combustão dos voláteis são uma fase muito importante e onde ocorre uma grande parte dos acontecimentos durante a conversão energética da biomassa. Esta fase é caracterizada pelo aumento brusco de temperatura, pelo elevado consumo de massa e pela necessidade de injeção de ar de combustão para que ocorram as devidas reacções características desta fase. A fase de libertação dos voláteis é caracterizada por elevadas concentrações de *CO*. Já a fase de combustão dos voláteis evidencia um consumo bastante elevado de *O*<sub>2</sub> e por outro lado, ocorre picos de produção para as concentrações de *CO*<sub>2</sub>, para além da elevada emissão verificada para os *HC*. Durante a fase de libertação e combustão dos voláteis, a chama produzida para a fracção de castanhos era mais viva e estável do que a chama que era produzida na fracção de verdes, onde esta tinha um aspecto mais escuro, turbulento e instável.

Apesar de nos resultados obtidos não ser muito evidente, a fase de combustão do carbonizado também se manifesta como uma etapa crucial na conversão térmica da biomassa florestal, pois é nesta fase que se dá uma grande parte da libertação dos vapores alcalinos que se encontram presentes na biomassa (Dayton *et al.*, 1999). Na Figura C – 4 do Anexo C.8 são apresentadas duas imagens relativas à fase de combustão do carbonizado para a fracção de verdes da biomassa.

#### 4.4.1 COMPOSIÇÃO DO EFLUENTE GASOSO

Durante a combustão da biomassa são muitos os problemas que podem surgir em resultado das quantidades de elementos inorgânicos presentes na biomassa. Os cloretos e amónia são exemplos de elementos que se apresentam em quantidades elevadas na biomassa. O estudo da concentração destes dois elementos no efluente gasoso tem um interesse particular uma vez que se encontram directamente relacionados com a emissão de gases ácidos e poluentes contribuindo para o aumento dos GEE. Assim, um tratamento prévio da biomassa por lixiviação poderá transferir grandes quantidades de elementos para a água de lixiviação, atenuando possíveis efeitos prejudiciais que estes compostos poderão causar durante a sua emissão para a atmosfera.

Um importante parâmetro operacional a ter em conta para a amostragem de cloretos e amónia é o caudal de amostragem ( $G'_{v3}$ ). Este parâmetro foi obtido através de alguns pressupostos e seguindo a sequência de cálculo demonstrada na subsecção 3.2.6.2.1. Na Tabela 4 – 7 são apresentados os resultados relativos ao caudal de amostragem utilizado, bem como o volume amostrado durante a realização das experiências de combustão.

**Tabela 4 – 7. Caudal de amostragem e respectivo volume amostrado para as experiências de combustão relativas à amostragem de cloretos e amónia.**

<i>Ensaio</i>	$G_{v1\_PTN}$ [Nm <sup>3</sup> /h]		$G'_{v3}$ [m <sup>3</sup> /h] [L/min]	$m_{biomassa}$ [kg]	<i>Tempo de amostragem</i> [h]	$G_m$ [kg/h]	$V_{amostrado}$ [Nm <sup>3</sup> ]
BOC				3,856	2,269	1,70	0,051
BLC				3,926	1,706	2,30	0,038
BOV	25,0	0,025	0,409	3,627	2,214	1,64	0,050
BLV				2,920	1,982	1,47	0,045

O  $G_{v1\_PTN}$  refere-se ao caudal de ar admitido na câmara de combustão e o  $G'_{v3}$  diz respeito ao caudal de amostragem calculado com base em pressupostos de amostragem isocinética. O caudal mássico de biomassa ( $G_m$ ) foi determinado através do produto entre a massa total das cargas de biomassa utilizadas e o tempo efectivo de cada experiência. O  $V_{amostrado}$  refere-se ao volume de gás amostrado, em condições normais, durante a experiência.

Efectuado o cálculo para o caudal de amostragem e aplicando o seu valor nas respectivas equações das rectas de calibração dos rotâmetros, foi possível obter a altura do flutuador para cada rotâmetro. O rotâmetro da linha um (cloretos) possuía uma altura do flutuador de 732 [cm<sup>3</sup>/min] e para o rotâmetro da segunda linha obteve-se o valor de 374 [cm<sup>3</sup>/min]. A calibração dos dois rotâmetros usados no sistema de amostragem pode ser consultadas no Anexo C.9. Um importante aspecto a ter em atenção é o procedimento de calibração dos rotâmetros. O gás utilizado para o processo de calibração dos rotâmetros foi o ar atmosférico, o que poderá levar a uma discrepância de valores do caudal de amostragem pois a composição do gás de exaustão é diferente do ar atmosférico.



Portanto, o valor relativo ao caudal de amostragem que passa nos rotâmetros poderá não estar correcto.

Para a determinação das emissões de cloretos e amónia foram usados os métodos do eléctrodo selectivo de ião cloreto e do eléctrodo selectivo de amónia com o intuito de determinar as concentrações destes dois compostos presentes nas soluções que se encontravam nos borbulhadores. Os cálculos efectuados para a determinação dos teores de cloretos e amónia nas soluções presentes nos borbulhadores podem ser consultados nas Tabelas C – 37 e C – 38 do Anexo C.9, respectivamente. Os resultados relativos à determinação da concentração de cloretos emitida durante os ensaios de combustão estão patentes na Tabela 4 – 8 e os resultados das concentrações de amónia são apresentados na Tabela 4 – 9.

Os processos de calibração podem ser conferidos no Anexo C.9. Os cálculos realizados para as concentrações de cloretos estão representados na Tabela C – 35 e na Figura C – 7 e as calibrações para as concentrações de amónia são representadas na Tabela C – 36 e na Figura C – 8. Relativamente ao controlo da qualidade analítica, constata-se que a concentração dos brancos, para as análises efectuadas às concentrações de cloretos, apresenta valores de potencial próximos do padrão de concentração 10 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$ , tendo ocorrido possíveis erros de medição ou, então, possíveis contaminações das soluções. Os valores de concentração para os brancos chegam mesmo a ser superiores às concentrações de algumas amostras de soluções presentes no terceiro borbulhador (v. Tabela C – 37), pelo que os valores obtidos para as concentrações de cloretos no efluente gasoso não se apresentam muito viáveis. Já para a análise às concentrações de amónia, os brancos apresentam valores de potencial bem acima do primeiro padrão de concentração 1,0 mg  $\text{NH}_3/\text{L}$  evidenciando valores de concentrações bastante reduzidas, o que demonstra uma boa qualidade dos dados obtidos.

**Tabela 4 – 8. Resultados obtidos para as emissões de Cloretos.**

<i>Ensaio</i>	<i><math>m_{\text{Cl}_\text{Total}}</math> [mg <math>\text{Cl}^-</math>]</i>	<i><math>C_{\text{Cl}_\text{gás}}</math> [mg <math>\text{Cl}^-/\text{Nm}^3</math>]</i>	<i><math>G_{m_\text{gás}}</math> [mg <math>\text{Cl}^-/\text{h}</math>]</i>	<i><math>C_{\text{Cl}}</math> [mg <math>\text{Cl}^-/\text{kg}</math> biomassa]</i>
<i>BOC</i>	0,715	14,0	350,3	206,1
<i>BLC</i>	1,091	28,4	710,5	308,8
<i>BOV</i>	8,829	177,2	4430,1	2704,8
<i>BLV</i>	3,076	69,0	1723,9	1170,3

**Tabela 4 – 9. Resultados obtidos para as emissões de Amónia.**

<i>Ensaio</i>	<i><math>m_{\text{Amónia}_\text{Total}}</math> [mg <math>\text{N-NH}_3</math>]</i>	<i><math>C_{\text{Amónia}_\text{gás}}</math> [mg <math>\text{NH}_3/\text{Nm}^3</math>]</i>	<i><math>G_{m_\text{gás}}</math> [mg <math>\text{NH}_3/\text{h}</math>]</i>	<i><math>C_{\text{Amónia}}</math> [mg <math>\text{NH}_3/\text{kg}</math> biomassa]</i>
<i>BOC</i>	0,133	2,60	64,9	38,2

<i>BLC</i>	0,140	3,65	91,2	39,6
<i>BOV</i>	0,500	10,04	251,0	153,3
<i>BLV</i>	0,185	4,16	103,9	70,5

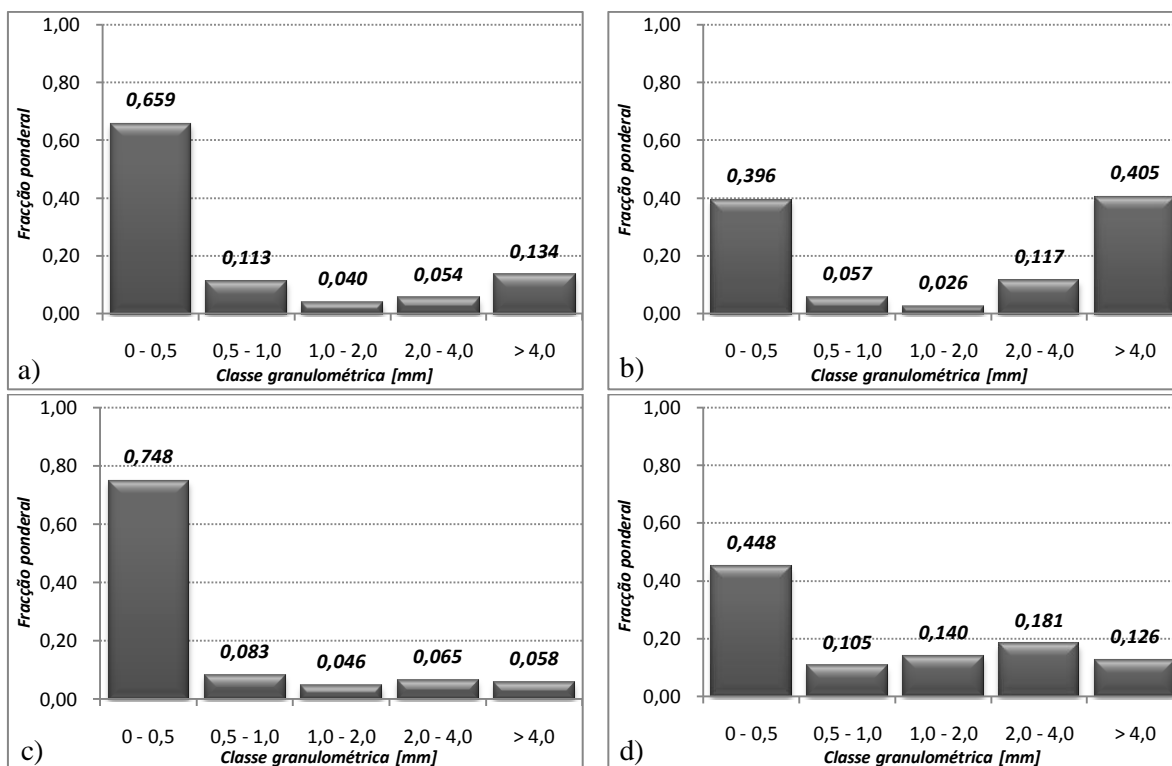
Como referido, os resultados obtidos para as concentrações de cloretos no efluente gasoso não se apresentam exequíveis. Apesar disso, verifica-se uma grande diferença entre as duas experiências referentes à fracção de verdes (16 de Setembro de 2010 e 21 de Setembro de 2010). Este facto deve-se ao processo de lixiviação da biomassa que permitiu uma redução na concentração de cloretos de cerca de 57 %. Constata-se que a concentração de cloretos no efluente gasoso para as amostras da fracção de verdes é maior relativamente à concentração obtida na fracção de castanhos.

Pela observação da Tabela 4 – 9, averigua-se que a concentração de amónia no efluente gasoso para a fracção de castanhos (originais e lixiviados) não apresenta grande variação, tendo mesmo aumentado um pouco a sua concentração no efluente gasoso relativo às amostras de biomassa lixiviada. As amostras da fracção de verdes originais apresentam uma concentração de amónia no efluente gasoso de 153,3 [mg NH<sub>3</sub>/kg biomassa]. Verifica-se que a concentração de amónia no efluente gasoso para as amostras da fracção de castanhos apresenta um valor de 70,5 [mg NH<sub>3</sub>/kg biomassa], sendo este bastante abaixo da concentração de amónia na fracção original. Este facto evidencia o processo de lixiviação como um pré-tratamento eficaz na redução das emissões deste composto durante a combustão da biomassa. É de salientar que ocorre uma diminuição em cerca de 54 % na concentração de amónia no efluente gasoso.

#### 4.4.2 CARACTERÍSTICAS DAS CINZAS DA GRELHA DE COMBUSTÃO

Sendo que um dos principais objectivos do presente trabalho de investigação se prende com a necessidade de verificar qual a influência que o processo de lixiviação apresenta nas características da cinza de combustão, efectuou-se um conjunto de análises às cinzas provenientes da grelha.

Após uma adequada recolha das cinzas provenientes do respectivo ensaio de combustão, procedeu-se à análise granulométrica das amostras de cinzas de modo a caracterizar a população de partículas que compunham cada amostra. Esta análise consistiu na avaliação da massa de partículas para diferentes gamas de tamanhos. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4 – 16.



**Figura 4 – 16. Análise granulométrica às cinzas provenientes da grelha: a) Fracção de castanhos original, b) Fracção de castanhos lixiviada, c) Fracção de verdes original e d) Fracção de verdes lixiviada.**

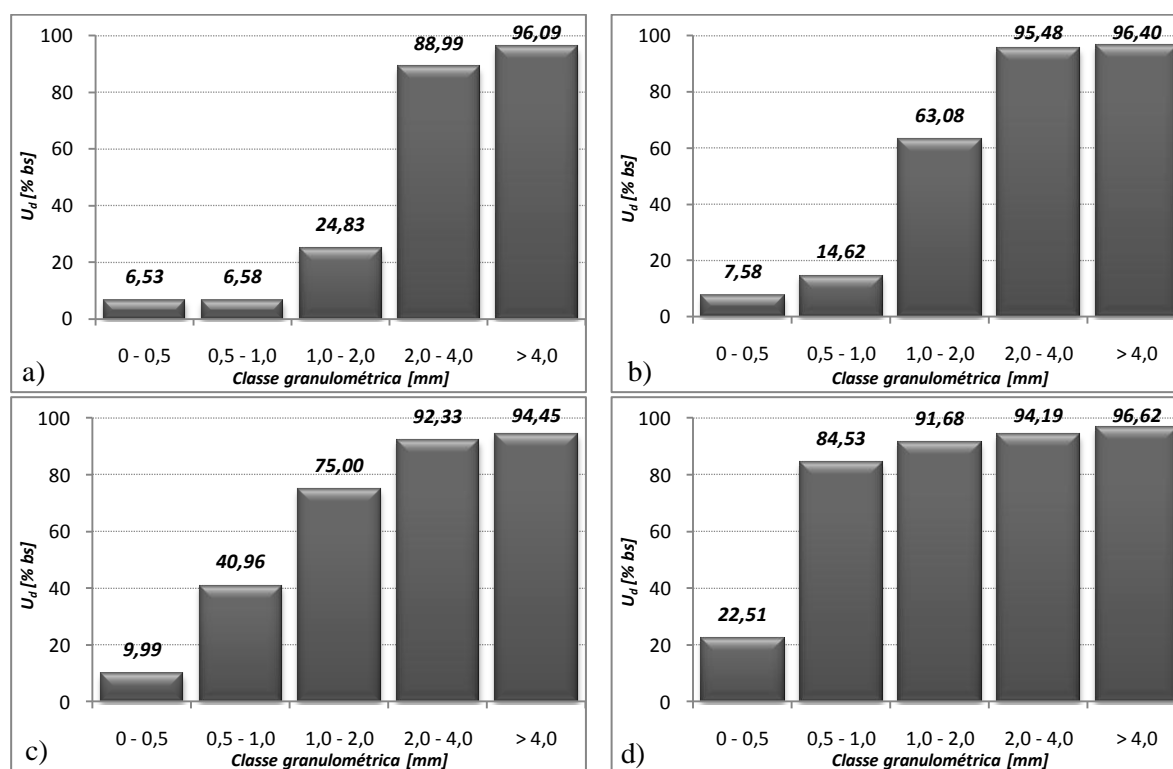
Pela visualização da Figura 4 – 16, constata-se que as cinzas, produzidas durante os ensaios de combustão realizados em laboratório, apresentam uma distribuição bastante heterogénea. Verifica-se que a classe mais fina (0 – 0,5 mm) de partículas é aquela que é produzida em maiores percentagens para os diferentes ensaios de combustão. As cinzas provenientes dos ensaios das fracções originais (de castanhos e de verdes), representadas pelas Figuras 4 – 16.a) e 4 – 16.c), revelam uma enorme percentagem de massa de cinzas para a classe mais fina em comparação com as classes granulométricas de maiores diâmetros. Esta classe apresenta valores na ordem dos 66 % para a fracção de castanhos e 75 % para a fracção de verdes. A classe granulométrica 1,0 – 2,0 mm apresenta uma fracção ponderal mássica abaixo dos 5 % em ambas as amostras de cinzas, sendo a classe com menor representatividade.

O processo de lixiviação conduziu a uma diminuição da massa em cerca de 40 % para a classe mais fina em ambas as fracções. Para a fracção de castanhos houve uma redução dos 66 % para os 40 % e relativamente à fracção de verdes reduziu dos 75 % para valores próximos dos 45 %. A observação da Figura 4 – 16.b) evidencia um aumento da fracção ponderal para as duas classes de maior diâmetro, sendo mesmo a classe superior a 4,0 mm a mais representativa para esta fracção com 40,5 % do total. Já para a fracção de verdes lixiviada (v. Figura 4 – 16.d)), a classe mais fina continua a ser a mais representativa, no entanto, apresenta uma distribuição mais homogénea como

consequência da redução desta classe mais fina e aumento da fracção ponderal para as outras classes de maior diâmetro.

Os inqueimados são o fruto de uma combustão incompleta que se verifica nos sistemas de combustão a biomassa. Estes produtos inqueimados podem surgir na forma de gases de combustão, emitidos sobretudo durante a fase de desvolatilização ou, então, sob a forma de partículas do carbonizado que não foram oxidadas.

O teor de inqueimados das cinzas provenientes da grelha foi determinado através de uma combustão completa na mufla a uma temperatura de 550°C. Os cálculos efectuados para a determinação do teor de inqueimados podem ser consultados nas Tabelas C – 65, C – 66, C – 67 e C – 68 presentes no Anexo C.12. Os resultados obtidos para esta determinação estão patentes na Figura 4 – 17.



**Figura 4 – 17. Teor de inqueimados das cinzas provenientes da grelha: a) Fracção de castanhos original, b) Fracção de castanhos lixiada, c) Fracção de verdes original e d) Fracção de verdes lixiada.**

A Figura 4 – 17 revela elevados teores de inqueimados para as quatro amostras de cinzas provenientes da grelha dos ensaios de combustão de biomassa florestal. É notório que quanto maior é o diâmetro das partículas de cinzas, maior é o teor de inqueimados presentes na respectiva amostra. Na Figura 4 – 17.a), as duas classes granulométricas mais baixas apresentam teores de inqueimados bastante reduzidos (próximos dos 6 % em ambas), aumentando para 25 % na classe intermédia 1,0 – 2,0 mm e teores bastante elevados para as duas classes granulométricas de maior

diâmetro. A amostra de cinza da biomassa florestal que foi sujeita ao tratamento por lixiviação (v. Figura 4 – 17.b)) evidencia um ligeiro aumento do teor de inqueimados em todas as classes granulométricas, com excepção da classe 1,0 – 2,0 mm onde esse aumento foi de 60 %. De salientar que as classes granulométricas dos 2,0 – 4,0 mm e superior a 4,0 mm apresentam valores bastante elevados a ultrapassar os 95 % de material que não foi devidamente oxidado.

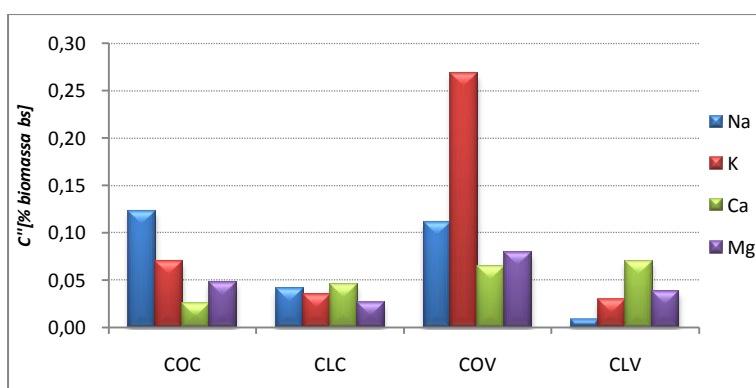
Relativamente à fracção de verdes original (v. Figura 4 – 17.c)), verifica-se a mesma tendência relatada para a fracção dos castanhos. A classe granulométrica de menor diâmetro apresenta um teor de inqueimados inferior a 10 %, sendo este gradualmente superior à medida que o diâmetro das partículas das cinzas aumenta. A classe 0,5 – 1,0 mm apresenta um teor de 41 % e a classe 1,0 – 2,0 mm contém um teor de inqueimados de 75 %. As duas classes maiores assinalam concentrações acima dos 90 %.

Sofrendo o tratamento por lixiviação (v. Figura 4 – 17.d)), as cinzas provenientes da grelha relativas à fracção de verdes registam um aumento em todos os sectores granulométricos, tal como sucedido na fracção de castanhos. Consta-se que à medida que a classe aumenta de diâmetro, o aumento do teor de inqueimados tende a ser cada vez menor, isto é, para as classes 0 – 0,5 mm e 0,5 – 1,0 mm o aumento é cerca de 50 %, diminuindo para os 18 % na classe 1,0 – 2,0 mm e para as classes mais altas (2,0 – 4,0 mm e superior a 4,0 mm) revelam um aumento pouco significativo de 2 % em ambas as classes.

Um aspecto interessante e que permitiu diferenciar as classes granulométricas foi a cor das amostras de cinzas. Verificou-se que a classe mais fina de 0 – 0,5 mm apresenta uma cor uniforme em tons cinzento acastanhado claro, a classe 0,5 – 1,0 mm possui uma cor ligeiramente mais escura que a anterior com partículas predominantemente claras e algumas escuras na qual lhe dava uma tonalidade mais escura. A classe 1,0 – 2,0 mm apresenta uma cor mista já com bastantes partículas escuras e de dimensões significativas e, por sua vez, as classes de maior diâmetro (2,0 – 4,0 mm e superior a 4,0 mm) apresentam uma cor escura em tons de preto, o que poderá dever-se ao alto teor de carbono que estas classes apresentam.

Após a determinação dos teores de inqueimados para as várias classes granulométricas, procedeu-se a uma adequada mistura das amostras de cinzas que sofreram uma combustão completa na mufla a 550°C para posterior análise dos elementos totais inorgânicos presentes nas cinzas de biomassa florestal. Para a determinação dos elementos totais nas cinzas de biomassa foi necessário recorrer a um processo de digestão ácida durante 24 horas, através da adição de diferentes ácidos concentrados com o objectivo de solubilizar o máximo possível os elementos presentes nas cinzas. A digestão numa fase inicial foi efectuada à temperatura de 100°C, sendo aumentada para 120°C nas últimas 6 horas da digestão.

Os resultados obtidos para os elementos inorgânicos presentes nas cinzas vêm expressos em percentagem de cinzas em base seca ([% cinzas *bs*]), no entanto, como referido na subsecção 3.2.7.3, efectuou-se uma simples conversão para percentagem de biomassa em base seca ([% biomassa *bs*]) para uma mais fácil leitura e percepção dos resultados obtidos. Os resultados finais para os elementos totais inorgânicos em estudo estão patentes na Figura 4 – 18 e os cálculos efectuados para sua obtenção podem ser consultados pelas Tabelas C – 70, C – 72, C – 74 e C – 76 presentes no Anexo C.12. O procedimento para a construção da recta de calibração foi semelhante ao efectuado para a determinação dos metais alcalinos nas amostras de água de lixiviação e dos solúveis de biomassa. Os resultados para o *K*, *Na*, *Ca* e *Mg* encontram-se nas Tabelas C – 69, C – 71, C – 73 e C – 75 e nas Figuras C – 21, C – 22, C – 23 e C – 24 do Anexo C.12.



**Figura 4 – 18. Representação gráfica da concentração dos elementos inorgânicos totais presentes nas cinzas de biomassa florestal.**

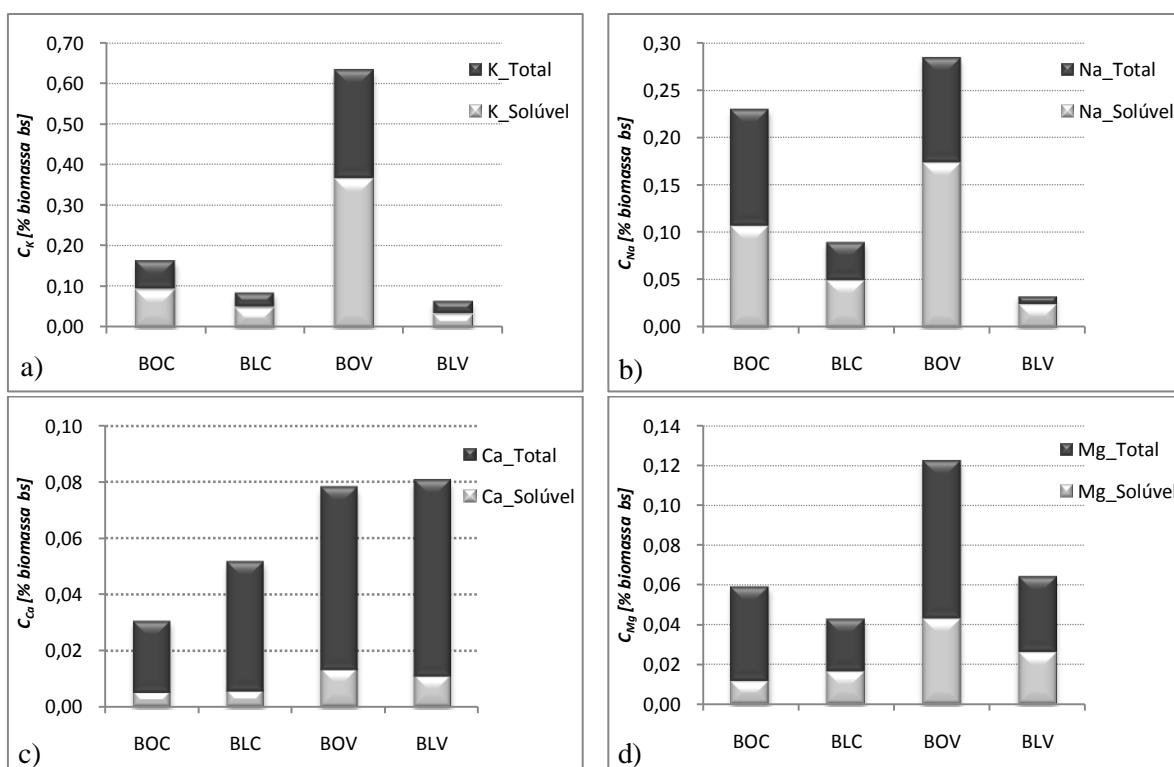
Conforme se pode constatar pela observação da Figura 4 – 18, os resultados obtidos para os elementos totais presentes nas cinzas vêm ao encontro daquilo que foi referido anteriormente relativamente a estes elementos alcalinos em estudo. De uma forma geral, o *K* e o *Na* são os elementos que se apresentam em maior quantidade nas cinzas de biomassa e estes são também mais susceptíveis de serem removidos pelo processo de lixiviação.

Verifica-se, tal como aconteceu para as amostras de água de lixiviação e dos solúveis de biomassa, que a fracção dos verdes apresenta maiores percentagens de elementos inorgânicos em oposição à fracção de castanhos. Para as cinzas da grelha relativas à fracção de castanhos original (*COC*), o elemento mais predominante é o *Na* com 0,123 [% biomassa *bs*], seguindo-se o *K* com 0,070 [% biomassa *bs*], o *Mg* com 0,047 [% biomassa *bs*] e, por último, o *Ca* com apenas 0,025 [% biomassa *bs*]. Quanto às amostras de cinzas da fracção de castanhos lixiviada (*CLC*), constata-se alguma remoção dos elementos inorgânicos presentes nas cinzas através do tratamento por lixiviação. O *Na* é o elemento que mais é removido (remoção de 67,5 %) pela lixiviação, atingindo o valor de 0,040 [% biomassa *bs*], para o *K* é atingida uma remoção de 50 % e o *Mg* apresenta uma remoção de 44,7 %, passando para um valor de 0,026 [% biomassa *bs*].

Analisando as amostras de cinzas relativas à fracção de verdes da biomassa original (*COV*), é bastante evidente que o *K* é o elemento inorgânico em maior número apresentando um valor bem superior (0,268 [% biomassa *bs*]) relativamente aos restantes elementos. Com 0,111 [% biomassa *bs*], o *Na* é o segundo elemento mais abundante nas cinzas da fracção de verdes, seguindo-se o *Mg* com 0,079 [% biomassa *bs*] e em último o *Ca* com 0,064 [% biomassa *bs*]. Comparando com as amostras de cinzas da fracção de verdes que teve sujeita ao tratamento por lixiviação (*CLV*), comprova-se que ocorre uma elevada remoção do *K* e do *Na* de 92 e 89,2 %, respectivamente. Já o *Mg* apresenta uma remoção um pouco inferior, atingindo os 52 %.

De salientar que ocorre um enriquecimento em *Ca* para ambas as fracções estudadas quando estas sofrem o tratamento por lixiviação, isto é, tanto na fracção de castanhos como na de verdes, o *Ca* apresenta um ligeiro aumento da sua concentração, sendo mesmo o elemento inorgânico presente em maior percentagem nas amostras de cinzas de biomassa florestal que teve sujeita a lixiviação. Este acontecimento é devido, provavelmente, à degradação biológica evidenciada pelas amostras de biomassa que sofreram o pré-tratamento por lixiviação.

Após a análise dos elementos inorgânicos presentes nas cinzas da biomassa florestal, torna-se conveniente efectuar uma análise comparativa entre os teores solúveis e totais determinados no presente trabalho de investigação. Assim, os gráficos da Figura 4 – 19 exibem as concentrações dos elementos alcalinos totais e solúveis.



**Figura 4 – 19. Representação gráfica das concentrações dos elementos alcalinos totais e solúveis: a) Potássio, b) Sódio, c) Cálcio e d) Magnésio.**

A observação da Figura 4 – 19 permite assegurar que é perceptível, mais uma vez, que o *K* e o *Na* apresentam uma tendência mais móvel que o *Ca* e o *Mg*. As Figuras 4 – 19.a) e 4 – 19.b) mostram a elevada solubilidade manifestada por estes dois compostos, apresentando percentagens elevadas destes na forma solúvel. Na fracção de castanhos, 60 % do *K* encontra-se na forma solúvel e o *Na* regista cerca de 50 % na forma solúvel. Relativamente à fracção de verdes, o *Na* é quem apresenta maior solubilidade a rondar os 70 % e o *K* volta a apresentar 60 % na forma solúvel.

Por outro lado, as concentrações de *Ca* e de *Mg* registam valores muito baixos na forma solúvel comparativamente com o teor total verificado para estes compostos. O *Mg* é o terceiro elemento mais solúvel com 35 % e por último o *Ca* apresenta apenas 15 % na forma solúvel.



## 5 CONCLUSÕES

Ao longo da realização deste trabalho foram várias as experiências e análises efectuadas com o objectivo de procurar responder a questões relacionadas com o efeito que o pré-tratamento por lixiviação poderá causar nas características do efluente gasoso e na cinza de combustão.

### 5.1 CONCLUSÕES SOBRE OS RESULTADOS OBTIDOS

O processamento e preparação inicial do biocombustível são de extrema importância, uma vez que influenciam as propriedades físicas deste. Um dos objectivos iniciais era a necessidade de efectuar um processamento adequado às amostras de biomassa e avaliar o processo de secagem destas amostras com vista ao seu uso como biocombustível. As amostras de biomassa foram divididas em duas fracções distintas (verdes e castanhos) e foi monitorizada a evolução da secagem destas fracções. Os resultados obtidos evidenciam uma redução considerável do teor humidade das amostras. Para as fracções de castanhos ocorre uma redução do teor de humidade em cerca de 41 [% *btq*] e a fracção de verdes apresenta uma redução de 44 [% *btq*]. A secagem no laboratório revela-se bastante atractiva na medida em que permite uma secagem relativamente rápida, atingindo valores do teor de humidade na ordem dos 7 a 10 [% *btq*]. As fracções de verdes atingem estes valores residuais de humidade ao fim das 100 horas de secagem, enquanto a fracção de castanhos necessita de tempos de secagem um pouco maiores (superior a 200 horas).

Os resultados obtidos para o teor de cinzas, teor de matéria volátil e teor de carbono fixo demonstram que o processo de lixiviação conduziu a uma alteração na composição da biomassa que permitiu melhorar a sua qualidade como biocombustível. O processo de lixiviação teve como resultado:

- i. Uma diminuição do teor de cinzas em 35 e 55 % para a fracção de castanhos e de verdes, respectivamente;
- ii. Um aumento do teor de matéria volátil em 1,74 e 2,6 % nas amostras da fracção de castanhos e de verdes, respectivamente;
- iii. Uma diminuição do teor em carbono fixo em 6,2 % para as amostras lixiviadas da fracção de castanhos e em 6,8 % nas amostras lixiviadas da fracção de verdes.

No que diz respeito às experiências de lixiviação efectuadas em laboratório, pode-se concluir que esta é uma técnica eficaz na remoção de alguns elementos químicos que se encontravam presentes

na biomassa. Os ensaios de lixiviação foram executados em dois ciclos, tendo-se constatado que é durante o primeiro ciclo onde ocorrem grandes percentagens de remoção dos constituintes alcalinos. Verifica-se que ao longo do processo de lixiviação da biomassa a condutividade da água de lixiviação aumentava progressivamente com o tempo chegando atingir valores máximos da ordem dos 600 [ $\mu$ S/cm] ao fim de 7 dias, indicando uma elevada quantidade de sais dissolvidos. Concluiu-se que a solução resultante da lixiviação da fracção de verdes apresentou valores mais elevados de condutividade relativamente à fracção de castanhos, evidenciando uma maior percentagem de elementos presentes na sua constituição.

A técnica de lixiviação com água destilada realizada em laboratório provou ser um pré-tratamento bastante atractivo na medida em que transfere grandes quantidades de elementos inorgânicos para a água de lixiviação. Este processo poderá levar a uma melhoria da qualidade da biomassa como biocombustível sólido e consequentemente diminuir os problemas relacionados com a formação de compostos corrosivos, incrustações nas tubagens, formação de escórias, emissão de gases tóxicos, entre outros. A diminuição destes problemas irá levar a uma diminuição dos custos de manutenção e operação das unidades de valorização energética e de biomassa.

A lixiviação controlada possui uma grande desvantagem, relativamente à lixiviação ao natural, pois poderá levar a consumos exagerados de água. Assim, como já referido em estudos anteriores, a lixiviação ao natural poderá ser bastante viável tanto a nível económico como ambiental, pois por um lado é uma tecnologia com custos bastante reduzidos, e por outro lado, ao aproveitar a água da chuva para efectuar o pré-tratamento da biomassa, permite uma devolução dos nutrientes inorgânicos ao solo satisfazendo as necessidades e garantindo o desenvolvimento das plantas (reciclagem de nutrientes).

No estudo realizado à composição da solução de lixiviação, pode-se concluir que o primeiro ciclo de lixiviação é fundamental na redução dos elementos inorgânicos e que o segundo ciclo, apesar de demonstrar alguma remoção, apresenta valores bem inferiores ao primeiro ciclo. É ainda bastante evidente que a fracção de verdes apresenta concentrações mais elevadas em todos os elementos alcalinos, sendo estes mais susceptíveis de serem removidos para a água de lixiviação. Os elementos que se apresentam mais móveis, nas fracções verdes, são os Cloretos (89 %), o *K* (85 %), seguido do *Na* com remoções na ordem dos 80 %. O *Mg*, apesar de ser transferido para a água em menor quantidade, regista remoções de cerca de 93 %, sendo mesmo o elemento que mais foi removido entre o primeiro e o segundo ciclo. Quanto ao *Ca*, este é menos passível de ser solubilizado pela água. É de salientar, também, que o azoto e o fósforo evidenciam alguma solubilidade em água para a fracção de verdes, apresentando remoções de 72 e 79 %, respectivamente.

Relativamente às análises efectuadas aos elementos solúveis da biomassa, verifica-se que o pré-tratamento por lixiviação mostra-se uma técnica bastante vantajosa e eficaz na remoção de Cloretos (87 %), *K* (90,5 %) e *Na* (85 %). O *Mg* apresenta reduções significativas, no entanto, um tratamento por lixiviação mais prolongado deste composto, talvez levasse a reduções mais acentuadas. Já o Cálcio mostra-se pouco solúvel em água, sendo a lixiviação uma técnica não apropriada para a remoção deste.

Durante as experiências de combustão da biomassa florestal, foram monitorizados alguns parâmetros considerados relevantes, nomeadamente, a temperatura, a composição do efluente gasoso (em termos de *CO*, *CO*<sub>2</sub>, *O*<sub>2</sub> e *HC*), o consumo de biomassa e o caudal de ar admitido à câmara de combustão. As experiências de combustão realizadas não evidenciaram diferenças significativas entre eles no que diz respeito à evolução das variáveis operatórias. Importa, no entanto, referir que durante a combustão da fracção de verdes existiram algumas diferenças nas concentrações de algumas espécies gasosas quando comparadas as amostras originais e as lixiviadas.

Concluiu-se que em todas as experiências são visíveis duas grandes etapas durante a combustão da biomassa. São elas a fase de desvolatilização e combustão dos voláteis e a fase de combustão do carbonizado. A primeira fase é de extrema importância e é onde ocorre grande parte da perda de massa durante a combustão de biomassa (cerca de 80 %). A fase da desvolatilização e combustão dos voláteis é, ainda, caracterizada por um aumento brusco de temperatura e produção de picos de concentrações para o *CO* (libertação de voláteis) e *CO*<sub>2</sub> e ainda, um consumo elevado de *O*<sub>2</sub> (combustão de voláteis).

Um dos grandes objectivos do presente trabalho era verificar de que modo a lixiviação da biomassa influencia as características do efluente gasoso e da cinza de combustão. Os resultados obtidos revelam que a lixiviação produziu algumas modificações nas características do efluente gasoso e da cinza, levando a reduções significativas dos seus constituintes mais críticos (*K* e *Na*). Constata-se que é na fracção dos verdes onde ocorrem alterações significativas. Os resultados obtidos para as concentrações de Cloretos nos gases de combustão revelam-se inaceitáveis. Relativamente, à concentração de amónia nos gases de combustão da fracção de verdes da biomassa verifica-se uma diminuição em cerca de 54 % para a biomassa lixiviada.

A caracterização das cinzas da grelha evidencia uma grande solubilidade dos elementos químicos como o *K* e o *Na*. As cinzas provenientes das experiências de combustão relativas à fracção de verdes lixiviadas apresentam reduções de 92 % para o *K* e 89 % para o *Na*. Relativamente ao *Mg*, essas reduções são um pouco mais baixas da ordem dos 52 % e para o *Ca* verifica-se um enriquecimento em ambas as fracções estudadas quando sujeitas a lixiviação.

Normalmente, o *K* e o *Na* possuem características que permitem baixar a temperatura de fusão das cinzas, ao contrário do *Ca* e *Mg* que tendem a aumentá-la (Loo e Koppejan, 2008). Perante estes resultados, conclui-se que o processo de lixiviação com água poderá remover percentagens consideráveis de elementos como o *Cl* (embora não analisado nas cinzas), *K* e *Na*, permitindo aumentar a temperatura de fusão das cinzas da biomassa florestal em estudo, e como tal diminuir alguns problemas operatórios em fogões domésticos.

## Referências bibliográficas

Abelha, P. M. R. J. (2005). *Emissões gasosas durante a co-combustão de carvão com resíduos*. Tese de Doutoramento em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

Araújo, D. S. S. (2008). *Co-combustão de biomassa e carvão em Leito fluidizado: Impactes nas emissões atmosféricas de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, dioxinas e furanos e material particulado*. Tese de Mestrado em Bioenergia. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

Arvelakis, S., Gehrmann, H., Beckmann, M., Koukios, E. G. (2002). *Effect of leaching on the ash behavior of olive residue during fluidized bed gasification*. Biomass & Bioenergy. **22** (1): 55-69.

Arvelakis, S., Vourliotis, P., Kakaras, E., Koukios, E. G. (2001). *Effect of leaching on the ash behavior of wheat straw and olive residue during fluidized bed combustion*. Biomass & Bioenergy. **20** (6): 459-470.

Bakker, R. R., Jenkins, B. M. (2003). *Feasibility of collecting naturally leached rice straw for thermal conversion*. Biomass & Bioenergy. **25** (6): 597-614.

Bakker, R. R., Jenkins, B. M., Williams, R. B. (2002). *Fluidized bed combustion of leached rice straw*. Energy & Fuels. **16** (2): 356-365.

Davidsson, K. O., Korsgren, J. G., Pettersson, J. B. C., Jaglid, U. (2002). *The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass*. Fuel. **81** (2): 137-142.

Dayton, D. C., Jenkins, B. M., Turn, S. Q., Bakker, R. R., Williams, R. B., Belle-Oudry, D., Hill, L. M. (1999). *Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion*. Energy & Fuels. **13** (4): 860-870.

Demirbas, A. (2001). *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*. Energy Conversion and Management. **42** (11): 1357-1378.

Demirbas, A. (2004). *Combustion characteristics of different biomass fuels*. Progress in Energy and Combustion Science. **30** (2): 219-230.

Demirbas, A. (2005). *Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues*. Progress in Energy and Combustion Science. **31** (2): 171-192.

Demirbas, A. (2003). *Relationships between heating value and lignin, fixed carbon, and volatile material contents of shells from biomass products*. Energy Sources. **25** (7): 629-635.

Demirbas, Ayhan. *Green energy technology. Biofuels: Security the Planet's future energy needs*. Springer, 2008. ISBN 978-1-84882-010-4.

Easterly, J. L., Burnham, M. (1996). *Overview of biomass and waste fuel resources for power production*. Biomass & Bioenergy. **10** (2-3): 79-92.

Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Greenberg, A. E. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 19th Edition. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1995. ISBN 0-87553-223-3.

Ferreira, S., Moreira, N. A., Monteiro, E. (2009). *Bioenergy overview for Portugal*. Biomass & Bioenergy. **33** (11): 1567-1576.

Jenkins, B. M., Bakker, R. R., Wei, J. B. (1996). *On the properties of washed straw*. Biomass & Bioenergy. **10** (4): 177-200.

Jenkins, B. M., Baxter, L. L., Miles, T. R. (1998). *Combustion properties of biomass*. Fuel Processing Technology. **54** (1-3): 17-46.

Jenkins, B. M., Mannapperuma, J. D., Bakker, R. R. (2003). *Biomass leachate treatment by reverse osmosis*. Fuel Processing Technology. **81** (3): 223-246.

Khan, A. A., De Jong, W., Jansens, P. J., Spliethoff, H. (2009). *Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies*. Fuel Processing Technology. **90** (1): 21-50.

Ljung, A., Nordin, A. (1997). *Theoretical feasibility for ecological biomass ash recirculation: Chemical equilibrium behavior of nutrient elements and heavy metals during combustion*. Environmental Science & Technology. **31** (9): 2499-2503.

Loo, S. V., Koppejan, J. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. London: Earthscan, 2008. ISBN 978-1-84407-249-1.

Mahmoudkhani, M., Richards, T., Theliander, H. (2007). *Sustainable use of biofuel by recycling ash to forests: Treatment of biofuel ash*. Environmental Science & Technology. **41** (11): 4118-4123.

Matos, M. A. A. (1995). *Formação e redução de NO<sub>x</sub> na combustão de coque em Leito Fluidizado*. Tese de Doutoramento em Ciências aplicadas ao Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.

Matos, M. A. A. (2007). *Operações de Tratamento de Resíduos*. Apontamentos teóricos. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.

Matos, M. A. A., Pereira, F. J. M. A. (2007). *Técnicas de tratamento de efluentes gasosos*. Apontamentos teóricos. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.

Mckendry, P. (2002). *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. Bioresource Technology. **83** (1): 37-46.

Metcalf & Eddy, Inc, Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th Edition. New York: McGraw-Hill Companies, Inc, 2003. ISBN 0-07-041878-0.

Netto, C. P. C. A. (2008). *Potencial da biomassa florestal residual para fins energéticos de três concelhos do distrito de Santarém*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

Nielsen, H. P., Frandsen, F. J., Dam-Johansen, K., Baxter, L. L. (2000). *The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers*. Progress in Energy and Combustion Science. **26** (3): 283-298.

Nunez-Regueira, L., Proupin-Castineiras, J., Rodriguez-Anon, J. A. (2004). *Energy evaluation of forest residues originated from shrub species in Galicia*. Bioresource Technology. **91** (2): 215-221.

Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., Riedl, R. (1997). *Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions*. Biomass & Bioenergy. **12** (3): 211-224.

Obernberger, I., Brunner, T., Barnthaler, G. (2006). *Chemical properties of solid biofuels - significance and impact*. Biomass & Bioenergy. **30** (11): 973-982.

Obernberger, I., Thek, G. (2004). *Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour*. Biomass & Bioenergy. **27** (6): 653-669.

Oliveira, E. M. S. R. (2007). *Efeito da lixiviação pela água da chuva sobre a composição da biomassa de arbustos recolhidos na floresta na região Litoral - Centro*. Tese de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.

Oliveira, S. I. S. P. G. (2008). *Efeito de tratamento da biomassa arbustiva sobre as características da cinza*. Tese de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de aveiro.

Silva, D. F. R. (2009). *Efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características do biocombustível*. Tese de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.

Silva, S. A. P. (2007). *Biorremediação em águas residuais: remoção de fosfatos utilizando microalgas *Chlorella vulgaris* imobilizadas em meio de alginato de sódio*. Tese de mestrado em Hidrologia. Departamento de zoologia e antropologia. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Tarelho, L. A. C. (2001). *Controlo das emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado*. Tese de Doutoramento em Ciências Aplicadas ao Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.

Turn, S. Q., Kinoshita, C. M., Ishimura, D. M. (1997). *Removal of inorganic constituents of biomass feedstocks by mechanical dewatering and leaching*. Biomass & Bioenergy. **12** (4): 241-252.

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G. (2010). *An overview of the chemical composition of biomass*. Fuel. **89** (5): 913-933.

Werther, J., Saenger, M., Hartge, E. U., Ogada, T., Siagi, Z. (2000). *Combustion of agricultural residues*. Progress in Energy and Combustion Science. **26** (1): 1-27.

Sites consultados:

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD) – Jardim botânico: Acedido no dia 1 de  
Dezembro de 2010, em:  
[http://aguiar.hvr.utad.pt/pt/herbario/cons\\_reg\\_fam3.asp?familia=fabaceae&ID=1508](http://aguiar.hvr.utad.pt/pt/herbario/cons_reg_fam3.asp?familia=fabaceae&ID=1508)



## **Anexo A – Protocolos e métodos experimentais**

### **1. Método de preparação das amostras de biomassa**

(Adaptado da Norma CEN/TS 14780:2005)

#### **Equipamento necessário:**

1. Serrote de podar ou Podadora;

Estes equipamentos são utilizados para o corte de caules, permitem o corte limpo de ramos e arbustos. Corte de material grosseiro até 30 mm de espessura para poder ser processado posteriormente por outros equipamentos (Exemplo: moinho de navalhas).

(NOTA – 1: Não é conveniente o uso de moto-serra para não contaminar o material com óleo da corrente.)

2. Tesoura de podar;

Este equipamento é utilizado para reduzir o tamanho do material em comprimentos de aproximadamente 30 a 40 cm.

3. Craveira;

Este instrumento permite diferenciar o material grosseiro do material mais fino. É utilizado para poder separar o material em duas fracções distintas: Fracção de verdes (diâmetro inferior a 5 mm) e fracção de castanhos (diâmetro igual ou superior a 5 mm).

4. Arame;

Este equipamento é usado para fardar as várias amostras, depois de estas terem sido sujeitas ao processo de separação em duas fracções como mencionado anteriormente.

5. Moinho de navalhas;

O moinho de corte é utilizado para reduzir o tamanho nominal do material até cerca de 0,25 mm. Outros equipamentos podem ser usados desde que sejam concebidos com uma estrutura forte para não bloquear e poder processar o material desejado.

6. Crivos;

São necessários crivos de 2,0, 0,5 e 0,25 mm para reduzir o tamanho nominal máximo da amostra de biomassa em análise. Estes crivos são introduzidos no moinho de navalhas fazendo passar o material por estes, separando as partículas com tamanho superior ao pretendido.

7. Balança com uma precisão de 0,5 g.

Método de redução das amostras de laboratório:

1. Divisão inicial da amostra

Efectuar o corte das amostras combinadas de biomassa para um tamanho entre 30 a 40 cm de comprimento. Para se poder iniciar a manipulação ou tratamento das amostras de biomassa, proceder à divisão das amostras recolhidas no campo em duas fracções distintas: Fracção grosseira (Castanhos) e fracção fina (Verdes).

2. Determinação da massa inicial

Após a divisão inicial das amostras, escolher três amostras representativas de cada uma das fracções. Antes que as amostras de laboratório sejam sujeitas a qualquer manipulação ou tratamento que poderá levar à perda de humidade, pesar a massa inicial das amostras de laboratório escolhidas ( $m_0$  [kg *btq*]).

3. Secagem ao ar

Realizar a secagem ao ar das amostras húmidas para minimizar a perda de humidade nos processos subsequentes de divisão das amostras, facilitar os processos de preparação das amostras e minimizar a actividade biológica.

Espalhar a deixar as amostras seleccionadas para a monitorização no laboratório até atingirem o equilíbrio com a temperatura e a humidade relativa do próprio laboratório. Efectuar a pesagem diária destas amostras até obtenção de uma massa constante. O tempo de monitorização deste processo de secagem ao ar é de aproximadamente de um mês.

Determinar a massa das amostras após a conclusão do processo, usando sempre a mesma balança para registar os valores ( $m_f$  [kg *bs<sub>ar</sub>*]). Este procedimento permite monitorizar a perda de humidade durante o processo de secagem ao ar.

O cálculo da perda de humidade das amostras durante o processo de secagem ao ar, expressa em percentagem de massa em base tal e qual (*btq*) é dado pela seguinte equação:

$$w_0[\% \text{ btq}] = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100 \quad \text{Equação n.º A.1}$$

onde,

$w_0$  – refere-se à perda de humidade das amostras de biomassa durante o processo de secagem ao ar, expressa em percentagem de massa da amostra original.

$m_0$  – refere-se à massa inicial das amostras de biomassa, em quilogramas.

$m_1$  – refere-se à massa das amostras de biomassa, em quilogramas, depois do processo de secagem ao ar.

4. Corte grosseiro (redução de tamanho entre 100 a 150 mm)

Após a monitorização do processo de secagem ao ar, efectuar o corte das amostras de biomassa. Esta redução é feita com o auxílio de uma podadora e de uma tesoura de podar. Ao efectuar o corte das amostras para um tamanho entre 100 a 150 mm, irá servir para a determinação da densidade a granel da biomassa (v. norma CEN/TS 15103:2005) para ambas as fracções descritas anteriormente (Verdes e Castanhos).

5. Corte grosseiro (redução de tamanho entre 30 a 40 mm)

Para a redução das amostras em tamanhos entre 30 a 40 mm, realizar o mesmo procedimento descrito na alínea anterior. Este processamento das amostras irá servir para a determinação de teor de humidade total das amostras de biomassa (v. norma CEN/TS 14774 – 2:2004).

6. Redução de tamanho do material de 40 mm para 0,25 mm

Para a redução do tamanho das partículas das amostras de biomassa para um tamanho nominal máximo de 0,25 mm, é conveniente o uso de um moinho de navalhas para reduzir a amostra para o tamanho pretendido. Realizar o processo em várias etapas, utilizando tamanhos de corte cada vez menores e terminando no tamanho pretendido:

- Com o crivo de 2,0 mm colocado no moinho, introduzir as amostras no sistema de alimentação até reduzir o material. Recolher o material triturado e homogeneizar. Transferir o material para uma saqueta devidamente identificada com o código da amostra.
- Para reduzir as partículas das amostras para um tamanho de 0,5 mm, efectuar o mesmo procedimento, sendo neste caso utilizado um crivo de 0,5 mm. Para garantir uma maior homogeneização, triturar duas vezes as amostras com o mesmo crivo de 0,5 mm.

- Para a redução das partículas das amostras para um tamanho de 0,25 mm, proceder da mesma forma ao descrito na alínea anterior.

(NOTA – 2: O material submetido às operações de redução de tamanhos das suas partículas, não será utilizado para a determinação do teor de humidade total da biomassa.)

Armazenamento e identificação das amostras:

As amostras devem ser armazenadas em recipientes completamente fechados. Cada amostra deve ser rotulada com uma única identificação contendo a identificação da amostra de que foi obtida.

## **2. Método de determinação da densidade a granel de uma amostra de biomassa**

(Adaptado da Norma CEN/TS 15103:2005)

### **Equipamento necessário:**

1. Recipientes de medição
  - Copo de plástico com um volume de 5 L.
  - Copo de plástico com um volume de 2 L.
2. Balança com uma precisão de 0,5 g.
3. Tesoura de podar

### **Preparação das amostras de biomassa:**

As amostras de biomassa para a determinação da densidade a granel devem ser divididas em fracções de castanhos e de verdes, previamente secas ao ar e cortadas em tamanhos com comprimento entre 100 a 150 mm, conforme descrito na norma CEN/TS 14780:2005.

### **Procedimento laboratorial:**

1. Determinação do volume dos recipientes
  - Pesar, na balança, os recipientes vazios, limpos e secos ( $m_1$ ).
  - Encher os recipientes com água destilada (a água deve estar à temperatura de 10 a 20°C) e em seguida voltar a pesar os recipientes.
  - Calcular o volume dos recipientes, sabendo que a densidade da água é 1 kg/L (V).
2. Procedimento de medição
  - Encher, ao máximo, os recipientes com a amostra de biomassa. Para as amostras de castanhos utilizou-se o copo de plástico mais pequeno com um volume de 2 L, enquanto para as amostras verdes, devido ao seu elevado volume ocupado, utilizou-se o copo de maiores dimensões com um volume de 5 L.
  - Depois de cheios os recipientes, agitar um pouco para que a amostra sedimente.
  - Evitar que espaços vazios sejam formados dentro do recipiente e remover algum material em excesso que esteja fora da superfície do recipiente.
  - Pesar o recipiente com a amostra de biomassa ( $m_2$ ).
  - Determinar o teor de humidade total da amostra de biomassa tal e qual de acordo com o descrito na norma CEN/TS 14774 – 2:2004, logo após a determinação da densidade da biomassa.

### **Cálculos:**

1. Cálculo da densidade em base tal e qual:

A densidade das amostras de biomassa, em base tal e qual, deve ser calculada pela seguinte equação:

$$D_{btq} \left[ \frac{kg \text{ biomassa } btq}{m^3} \right] = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \quad \text{Equação n.ºA.2}$$

onde,

$m_1$  – refere-se à massa, em gramas, do recipiente vazio.

$m_2$  – refere-se à massa, em gramas, do recipiente mais a amostra de biomassa.

$V$  – refere-se ao volume ocupado pela amostra de biomassa, expresso em Litros.

2. Cálculo da densidade em base seca:

Por sua vez, a densidade das amostras de biomassa, em base seca, deve ser calculada pela seguinte fórmula:

$$D_{bs} \left[ \frac{kg \text{ biomassa } bs}{m^3} \right] = D_{btq} \times \frac{(100 - w_{wH})}{100} \quad \text{Equação n.ºA.3}$$

onde,

$D_{btq}$  – refere-se à densidade das amostras de biomassa em base tal e qual calculada pela equação n.ºA.2, expressa em [kg biomassa *btq*/m<sup>3</sup>].

$w_{wH}$  – refere-se ao teor de humidade presente na amostra, expressa em percentagem de massa, determinada de acordo com a norma CEN/TS 14774 – 2:2004.

### **3. Método de determinação do teor de humidade total da amostra de biomassa**

(Adaptado da Norma CEN/TS 14774 – 2:2004)

#### **Equipamento necessário:**

1. Estufa, com capacidade para controlar a temperatura dentro da gama  $(105\pm 2)$  °C, e que permita uma renovação do ar atmosférico entre 3 a 5 vezes por hora. A velocidade do ar atmosférico deve ser tal, que não desloque as partículas a amostrar dos seus recipientes.
2. Bandejas de metal não corrosivas e resistentes ao calor, com dimensão suficiente e na proporção de cerca de  $0,2 \text{ g/cm}^2$ .
3. Balança com uma precisão de 0,5 mg.
4. Exsicador, para evitar a absorção de humidade por parte da amostra de biomassa.

#### **Preparação das amostras de biomassa:**

1. As amostras para a determinação da humidade total da biomassa devem ser recolhidas e preparadas de acordo com a norma CEN/TS 14780:2005, isto é, as amostras devem ser cortadas em tamanhos com comprimento entre 30 a 40 mm e devidamente identificadas.
2. Durante a preparação das amostras de biomassa, estas devem sofrer uma secagem ao ar (v. norma CEN/TS 14780:2005).

#### **Procedimento laboratorial:**

1. Depois de identificadas com o respectivo código das amostras, colocar os recipientes na estufa a uma temperatura de  $(105\pm 2)$  °C.
2. Retirar os recipientes da estufa e deixar arrefecer, num exsicador, até à temperatura ambiente.
3. Pesar os recipientes até a massa permanecer constante ( $m_1$ ).
4. Colocar cerca de 50 g de amostra e espalhar pelo recipiente de forma a ocupar todo o espaço vazio, de forma a não exceder  $0,2 \text{ g/cm}^2$  e pesar ( $m_2$ ).
5. Colocar os recipientes com as respectivas amostras, na estufa a uma temperatura de  $(105\pm 2)$  °C durante 120 minutos (2 h).
6. Retirar os recipientes, com as amostras secas, da estufa e colocar num exsicador com sílica e deixar arrefecer até à temperatura ambiente.
7. Devido ao alto poder higroscópico da biomassa, repetir o processo de secagem na estufa durante período de 60 minutos até que a variação das massas das amostras não seja superior a 1 mg ( $m_3$ ). O tempo de secagem necessário é normalmente entre 2 – 3h.

(NOTA: O tempo de secagem na estufa não deve exceder as 24 h para evitar perdas desnecessárias de compostos voláteis.)

### Cálculos:

#### 1. Teor de humidade total em base tal e qual

A perda de humidade ( $w_{105}$ ) das amostras de biomassa durante o processo de secagem na estufa a  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ , expressa em percentagem de massa deve ser calculada pela seguinte equação:

$$w_{105}[\% bs] = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \text{Equação n.º A.4}$$

onde,

$m_1$  – refere-se à massa, em gramas, do recipiente vazio.

$m_2$  – refere-se à massa, em gramas, do recipiente mais a amostra antes da secagem na estufa.

$m_3$  – refere-se à massa, em gramas, do recipiente mais a amostra depois da secagem na estufa.

Uma vez que a amostra de biomassa sofreu uma secagem ao ar antes da secagem na estufa, a humidade total da amostra ( $w_{wH}$ ), em base tal e qual, expressa em percentagem de massa deve ser calculada pela seguinte expressão:

$$w_{wH}[\% btq] = w_0 + w_{105} \times \frac{(100 - w_0)}{100} \quad \text{Equação n.º A.5}$$

onde,

$w_0$  – refere-se à perda de humidade durante o processo de secagem ao ar, expressa em percentagem de massa da amostra original [% btq].

$w_{105}$  – refere-se à perda de humidade durante o processo de secagem na estufa a  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  calculada pela equação n.º A.4, expressa em percentagem de massa da amostra [% bs].

#### 2. Teor de humidade em base seca

A relação entre o teor de humidade em base tal e qual e em base seca, expressa em percentagem de massa deve ser calculada pelas seguintes fórmulas:

$$W_{WR}[\% bs] = \frac{w_{wH}}{(100 - w_{wH})} \times 100 \quad \text{Equação n.º A.6}$$

$$w_{wH}[\% btq] = \frac{W_{WR}}{(100 + W_{WR})} \times 100 \quad \text{Equação n.º A.7}$$



#### **4. Método de determinação do teor de cinzas**

(Adaptado da Norma CEN/TS 14775:2004)

##### Equipamento necessário:

1. Cadinhos de porcelana, resistentes ao calor na proporção de 1 g/cm<sup>2</sup>.
2. Mufla com capacidade de manter uma temperatura uniforme e dentro do tempo desejado para o processo de aquecimento.
3. Tijolo ou outro material resistente às temperaturas elevadas da mufla.
4. Balança com uma precisão de 0,5 mg.
5. Exsicador com e sem sílica.
6. Luvas resistentes a altas temperaturas.

##### Preparação das amostras de biomassa:

1. As amostras para a determinação do teor de cinzas, devem ser preparadas, sofrer uma secagem ao ar e não devem exceder o tamanho das suas partículas em 0,25 mm como descrito na norma CEN/TS 14780:2005.
2. Às amostras devem ser retiradas o teor de humidade como descrito na norma CEN/TS 14774 – 2:2004, para garantir uma base seca.

##### Procedimento laboratorial:

1. Calcinação
  - Após a identificação dos cadinhos vazios com o respectivo código da amostra, calcinar os mesmos na mufla a uma temperatura de (550±10) °C durante 60 min.
  - Com as protecções adequadas, retirar os cadinhos vazios da mufla.
  - Deixar arrefecer os cadinhos num tijolo (material resistente) durante 5 a 10 min e posteriormente transferi-los para o exsicador e deixar arrefecer até à temperatura ambiente.
  - Quando estes estiverem arrefecidos e secos, pesar e registar a sua massa ( $m_1$ ).

(NOTA – 1: Devido ao material proveniente da mufla encontrar-se muito quente, é necessário o uso de material isolante para proteger do contacto directo com os recipientes quentes, evitando assim possíveis queimaduras.)

2. Colocar aproximadamente 1,0 g de amostra bem homogeneizada no cadinho e espalhar de uma forma uniforme por toda a sua superfície, pesar a amostra e registar o seu valor ( $m_2$ ). Efectuar o mesmo procedimento para as restantes amostras.

(NOTA – 2: Colocar as amostras na estufa para secar a uma temperatura de 105°C durante um tempo necessário até obter uma massa constante, garantindo assim, que as amostras se apresentem numa base seca, evitando também a absorção de humidade por parte das amostras.)

### 3. Combustão na mufla

- Colocar a amostra na mufla fria.
- Elevar a temperatura da mufla até aos 100°C. Continuar o aquecimento com incrementos de 50°C de 10 em 10 min até atingir os 250°C. Manter esta temperatura durante 60 min para permitir que os compostos voláteis se libertem antes da ignição.
- Aumentar a temperatura da mufla até aos 300°C através de dois incrementos de 25°C de 10 em 10 min.
- Continuar a aquecer a mufla uniformemente até aos (550±10) °C por um período de 50 min (aumentar 50°C de 10 em 10 min) e manter esta temperatura durante cerca de 120 min.
- Depois de terminada a combustão da amostra, retirar a mesma da mufla e deixar arrefecer os cadinhos com a amostra de cinza num tijolo (material resistente) durante 5 a 10 min e posteriormente transferir para o exsicador sem sílica e deixar arrefecer até à temperatura ambiente.
- Após o arrefecimento, pesar os cadinhos mais a amostra de cinza e registar o seu valor ( $m_3$ ).
- Calcular o teor de cinzas pelas fórmulas descritas nas equações nºA.8 e A.9.

(NOTA – 3: Se houver qualquer dúvida acerca da combustão completa, voltar a colocar a amostra na mufla à temperatura de (550±10) °C durante períodos de 30 min até obter uma massa de amostra constante (variação inferior a 0,2 mg).)

#### Cálculos:

A razão mássica de cinzas ( $W_{ZR}$ ) da amostra de biomassa em base seca, expressa em [kg cinzas/kg biomassa  $bs$ ], deve ser calculada pela seguinte expressão:

$$W_{ZR} \left[ \frac{kg \text{ cinzas}}{kg \text{ biomassa } bs} \right] = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \quad \text{Equação n.º A.8}$$

onde,

$m_1$  – refere-se à massa, em gramas, do cadinho vazio.

$m_2$  – refere-se à massa, em gramas, do cadinho mais a amostra antes da combustão na mufla.

$m_3$  – refere-se à massa, em gramas, do cadinho mais as cinzas depois da combustão na mufla.

O teor de cinzas ( $A_d$ ) da amostra de biomassa, em base seca, expressa em percentagem de massa deve ser calculada pela seguinte fórmula:

$$A_d[\% \text{ bs}] = W_{ZR} \times 100 \quad \text{Equação n.ºA.9}$$

onde,

$W_{ZR}$  – refere-se à razão mássica de cinzas, expressa em [kg cinzas/kg biomassa *bs*] calculada pela equação n.ºA.8.

## **5. Método de determinação do teor de matéria volátil**

(Adaptado da Norma CEN/TS 15148:2005)

### **Equipamento necessário:**

1. Mufla com capacidade de manter uma temperatura uniforme dentro desta de  $(900\pm 10)$  °C. A mufla deve ter uma capacidade de aquecimento, que permita, após introdução dos cadinhos com as respectivas amostras, que seja atingida a temperatura uniforme de  $(900\pm 10)$  °C ao fim de 4 minutos. Deve ser atingida a temperatura de 900°C com uma tolerância de 10°C para compensar eventuais erros inerentes à medição de temperatura e falta de uniformidade na distribuição de temperatura. Os cadinhos devem ser colocados no meio da mufla.

(NOTA – 1: É importante que este equipamento seja bem isolado de forma a que a combustão não seja afectada e deve estar equipado com válvula para restringir o fluxo de ar através da mufla.)

2. Termopar. Este instrumento deve ser instalado permanentemente na mufla o mais próximo possível do centro da câmara de combustão da mufla.
3. Cadinhos cilíndricos de sílica fundida e respectivas tampas.
4. Tijolo ou outro material resistente às temperaturas elevadas da mufla.
5. Balança com uma precisão de 0,5 mg.
6. Exsicador.
7. Luvas resistentes a altas temperaturas.

### **Preparação das amostras de biomassa:**

1. As amostras para análise do teor de voláteis devem sofrer uma secagem ao ar e devem possuir um tamanho das suas partículas de 0,25 mm, preparadas de acordo com a norma CEN/TS 14780:2005.
2. Às amostras devem ser retiradas o teor de humidade total de acordo com o procedimento descrito na norma CEN/TS 14774 – 2:2004.

### **Procedimento laboratorial:**

1. Calcinação
  - Após identificados com o respectivo código da amostra, colocar os quatro cadinhos vazios e as respectivas tampas no suporte metálico e posteriormente introduzir o suporte na câmara da mufla o mais centrado possível.
  - Calcinar à temperatura de  $(900\pm 10)$  °C durante 7 min.

- Devidamente protegido com luvas, retirar os cadinhos vazios e as tampas da mufla e deixar arrefecer num tijolo durante 15 a 20 min.
- Transferir os cadinhos e tampas para um exsiccador e deixar arrefecer à temperatura ambiente.
- Pesar e registar o seu valor ( $m_1$ ).

(NOTA – 2: Devido ao material proveniente da mufla encontrar-se muito quente, é necessário o uso de material isolante para proteger do contacto directo com os recipientes quentes, evitando assim possíveis queimaduras.)

2. Depois de pesados os cadinhos com as respectivas tampas, colocar aproximadamente 1,0 g de amostra e tapar. Colocar as amostras nos cadinhos com uma camada de espessura uniforme para todos eles (se necessário, efectuar leves batimentos sobre uma superfície sólida e plana). Registar o seu valor ( $m_2$ ).
3. Combustão na mufla
  - Transferir o suporte metálico com os quatro cadinhos mais amostra para a mufla à temperatura de  $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$ , fechar a porta e permanecer durante  $7 \text{ min} \pm 5 \text{ s}$ .
  - Passado o tempo de combustão na mufla, retirar o suporte e deixar arrefecer sobre um tijolo durante 15 a 20 min.
  - Transferir o suporte para um exsiccador e deixar arrefecer até à temperatura ambiente.
  - Quando arrefecidas, pesar as amostras e registar o respectivo valor ( $m_3$ ).

#### Cálculos:

O teor de matéria volátil ( $v_d$ ) da amostra de biomassa, em base seca, expressa em percentagem de massa deve ser calculada pela seguinte expressão:

$$v_d[\% \text{ bs}] = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \text{Equação n.º A.10}$$

onde,

$m_1$  – refere-se à massa, em gramas, do cadinho vazio.

$m_2$  – refere-se à massa, em gramas, do cadinho e a respectiva amostra antes do aquecimento.

$m_3$  – refere-se à massa, em gramas, do cadinho mais o carbonizado depois do aquecimento.

## **6. Métodos de determinação do teor de elementos solúveis da biomassa**

(Adaptado da Norma CEN/TS 15105:2005)

### **Reagentes:**

1. Água bidestilada para a preparação das soluções.
2. Água destilada para a lavagem do material.
3. Água desmineralizada para a preparação da autoclave.
4. Ácido nítrico ( $HNO_3$ )

65% (w/w),  $\rho = 1,40 \text{ g/cm}^3$

5. Ácido clorídrico ( $HCl$ ) 1:1

### **Equipamento necessário:**

1. Autoclave com capacidade para controlar a temperatura dentro da gama ( $120 \pm 5$ ) °C.
2. Recipientes de policarbonato, termoresistentes com um volume de cerca de 125 ml que permita um aquecimento até ( $120 \pm 5$ ) °C.
3. Balança com uma precisão de 0,5 mg.
4. Equipamento de laboratório como balões volumétricos e pipetas graduadas e volumétricas. Para o caso da determinação do sódio e do potássio, deve-se evitar o uso de recipientes de vidro ou então utilizar durante períodos de tempo curtos.
5. Aparelho de centrifugação.
6. Tubos de vidros para centrifugar.
7. Frascos de plástico com um volume de 45 mL.

### **Preparação das amostras de biomassa:**

1. As amostras de biomassa não devem exceder o tamanho das suas partículas em 0,25 mm, como descrito na norma CEN/TS 14780:2005. As amostras devem ser preparadas e devem sofrer uma secagem ao ar conforme a referida norma.
2. Às amostras devem ser retiradas o teor de humidade total como vem referido na norma CEN/TS 14774 – 2:2004.
3. As amostras de biomassa devem permanecer na estufa a uma temperatura de 27°C.

### **Procedimento laboratorial:**

1. Extração
  - Pesar, num recipiente bem limpo, 2,0 g de amostra de biomassa a analisar.

- Transferir a amostra para o recipiente de polycarbonato e em seguida adicionar 100 ml de água bidestilada, fechar o recipiente, sem apertar em demasia e agitar a solução.
- Preparar a autoclave, assegurando que as torneiras do esgoto e da secagem estão bem fechadas e que a torneira do condensador encontra-se ligeiramente aberta. Encher a autoclave com água desmineralizada 2 dedos acima da resistência central e colocar o recipiente de polycarbonato dentro desta. Fechar bem a tampa da autoclave e de seguida programá-la para a temperatura de  $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$  e duração de 60 min.
- Depois de terminado o tempo, abrir lentamente a torneira do esgoto com o objectivo de reduzir a pressão no interior da autoclave e consequentemente a temperatura.
- Quando a pressão tiver próximo de atingir os zero bar, fechar a torneira do condensador e quando tiver atingido este valor, fechar a torneira do esgoto.

(NOTA – 1: Não se realiza o processo de secagem na autoclave para não haver possíveis perdas de volume.)

- Retirar o recipiente da autoclave e deixar arrefecer à temperatura ambiente durante cerca de 60 min.

(NOTA – 2: Não abrir o recipiente antes de este arrefecer.)

- Preparar o sistema de centrifugação, lavando os tubos de vidro previamente com água destilada.
- Abrir o recipiente de polycarbonato previamente arrefecido, despejar o conteúdo para o tubo de vidro e levar a centrifugar o tempo necessário para que seja possível a extracção do sobrenadante (cerca de 30 min), com uma velocidade de rotação não inferior a 4500 RPM.
- Depois de terminada a centrifugação da solução, retirar o tubo de vidro da centrífuga.
- Extrair o sobrenadante, com ajuda de uma pipeta volumétrica, para o frasco de plástico, acidificar a amostra consoante a análise pretendida e armazenar no frigorífico (V).

## 2. Ensaio do branco

Realizar um teste para o branco, utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente. Este ensaio avalia tanto o conteúdo dos elementos nos reagentes como também qualquer contaminação proveniente dos equipamentos usados no laboratório. O valor obtido para o ensaio do branco deverá ser subtraído ao valor da amostra. As quantidades do branco não devem ser quantitativamente relevantes. A sua contribuição não deverá exceder os 20 %.

## 3. Realização

Para a determinação dos elementos solúveis da biomassa, através da concentração dos elementos na solução preparada, são utilizados os seguintes métodos de detecção:

- Para a determinação da Carência Química de Oxigénio ( $CQO$ ) é utilizado o método do refluxo colorimétrico.
- Para a determinação da concentração de Cloreto ( $Cl$ ) é utilizado o método do eléctrodo selectivo de ião cloreto;
- Para a determinação da concentração do Azoto de Kjeldahl ( $N_{org}$ ) é utilizado o método macro de Kjeldahl.
- Para a determinação da concentração do Fósforo Total ( $P_{Total}$ ) é utilizado o método de adição do ácido ascórbico.
- Para a determinação da concentração dos metais são utilizados os seguintes métodos:
  - i. Espectroscopia de emissão atómica para a determinação da concentração de Sódio e Potássio;
  - ii. Espectroscopia de absorção atómica para a determinação da concentração de Cálcio e Magnésio.

#### Cálculos:

O teor dos elementos solúveis da amostra de biomassa analisada,  $C_i$ , expressa em mg/kg em base seca é dada pela equação:

$$C_i \left[ \frac{mg \text{ elemento } i}{kg \text{ biomassa bs}} \right] = \frac{(c - c_0) \times V}{m} \quad \text{Equação n.º A.11}$$

onde,

$c$  – refere-se à concentração do elemento  $i$  na solução extraída, expressa em mg/L.

$c_0$  – refere-se à concentração do elemento  $i$  na solução extraída no ensaio do branco, expressa em mg/L.

$V$  – refere-se ao volume da solução extraída, expresso em mL.

$m$  – refere-se à massa, em gramas, da amostra de biomassa seca.



## 7. Método de determinação do teor de elementos inorgânicos nas cinzas

(Adaptado da Norma CEN/TS 15290:2006 e de Oliveira, 2008)

### Reagentes:

1. Água destilada para a lavagem do material.
  2. Água bidestilada.
  3. Água de diluição para a preparação das soluções.
    - o Num balão volumétrico de 2000 mL adicionar água ultra pura. Acrescentar 1,5 mL de  $HNO_3$  por cada litro de água ultra pura e perfazer até à marca.
  4. Solução stock de Cálcio de 1000 ppm.
  5. Solução stock de Magnésio de 1000 ppm.
  6. Solução stock de Potássio de 1000 ppm.
  7. Solução stock de Sódio de 1000 ppm.
  8. Solução de lantânio de 25,0 g/L.
  9. Ácido nítrico ( $HNO_3$ )  
65% (w/w),  $\rho = 1,40 \text{ g/cm}^3$
  10. Peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ )  
30% (w/w),  $\rho = 1,11 \text{ g/cm}^3$
  11. Ácido fluorídrico ( $HF$ )  
40% (w/w),  $\rho = 1,13 \text{ g/cm}^3$
- (**Atenção:** O ácido fluorídrico pode causar perigo para a saúde.)
12. Ácido bórico ( $H_3BO_3$ )  
4% (w/w) – Diluir 40 g de  $H_3BO_3$  para um balão volumétrico de 1000 mL e perfazer com água bidestilada.
  13. Ácido clorídrico ( $HCl$ ) 1:1

### Equipamento necessário:

1. Digestor com capacidade para controlar a temperatura na gama  $(120 \pm 10)^\circ\text{C}$ .
2. Recipientes de teflon para a digestão, com alta capacidade de resistência ao aquecimento e à acção dos ácidos envolvidos.
3. Balança com uma precisão de 0,5 mg.
4. Equipamento de laboratório com balões volumétricos de 20, 50 e 100 mL, pipetas graduadas e volumétricas.

5. Recipientes de plástico com capacidade de 100 mL.

Preparação das amostras de biomassa:

1. As amostras de cinzas, para determinação dos elementos totais devem ser obtidas conforme o procedimento descrito na norma CEN/TS 14775:2004.
2. O resultado é apresentado em base seca, ou seja, deve ser retirado o teor de humidade total das amostras de biomassa conforme descrito na norma CEN/TS 14774 – 2:2004.

Procedimento laboratorial:

1. Digestão ácida

Determinação dos elementos totais nas cinzas sujeitas à temperatura de 550°C.

As cinzas são obtidas através da combustão das amostras de cinzas provenientes da grelha de acordo com o procedimento descrito na norma CEN/TS 14775:2004.

- Pesar, num recipiente bem limpo, 20 mg de amostra de cinzas bem homogeneizada (*m*).
- Colocar 10 mL de água de diluição num copo de digestão correspondente ao branco. Este ensaio avalia tanto o conteúdo dos elementos nas amostras, como também qualquer contaminação dos equipamentos usados e na atmosfera laboratorial. O valor obtido para o ensaio do branco deverá ser subtraído ao valor da amostra.
- Depois de transferida a amostra de cinzas para os respectivos copos de digestão previamente limpos e secos, colocar os mesmos na placa do digestor.
- Adicionar 1,0 mL de solução de  $H_2O_2$  (30%) e esperar cerca de 2 – 3 min, adicionar também 2,0 mL de solução de  $HNO_3$  (65%) e 0,5 mL de solução de  $HF$  (40%).
- Homogeneizar suavemente a solução e esperar pelo menos 5 min antes de tapar os copos. Manter os copos bem fechados para que não haja perdas de solução.
- Ligar o digestor para a temperatura de  $(100 \pm 10)^\circ C$  e deixar a digerir durante 24 h com refluxo. É necessário agitar regularmente os copos com a solução. A digestão deve ser feita na hotte.
- Aumentar a temperatura do digestor para  $(120 \pm 10)^\circ C$  nas últimas 6 horas. É necessária agitação regular.
- Arrefecer a solução até atingir a temperatura ambiente. Adicionar 5,0 mL de solução de  $H_3BO_3$  (4%) e 20,0 mL de água de diluição à solução digerida para neutralizar o  $HF$ .
- Voltar a aquecer a solução digerida à temperatura de  $(120 \pm 10)^\circ C$  durante mais 2 ou 3 horas sem refluxo.

- Arrefecer novamente a solução até à temperatura ambiente.
  - Transferir a solução para um balão volumétrico de 100 mL. Lavar, cuidadosamente, várias vezes o interior do copo de digestão com água de diluição e adicionar a água de lavagem ao referido balão volumétrico. Adicionar água de diluição até perfazer o volume (V).
  - Proceder à determinação da concentração dos elementos totais no espectrofotómetro.
2. Preparação dos padrões
- Proceder à preparação de um padrão combinado de concentrações 250 ppm para o Sódio, 250 ppm para o Potássio, 250 ppm para o Cálcio e 50 ppm para o Magnésio. Para isso, num balão volumétrico de 20 mL, adicionar 5 mL da solução stock de Sódio 1000 ppm, 5 mL da solução stock de Potássio 1000 ppm, 5 mL da solução stock de Cálcio 1000 ppm e 1 mL da solução stock de Magnésio. Perfazer o volume do balão com água de diluição.
  - Preparado o padrão combinado, retirar 10 mL para um copo de digestão e levar a digerir como referido anteriormente.
  - Depois de digerido, transferir o conteúdo para um balão volumétrico de 100 mL. Lavar, cuidadosamente, várias vezes o interior do copo de digestão com água de diluição e adicionar essa água de lavagem ao referido balão volumétrico. Perfazer o volume do balão com água de diluição.
  - Através do padrão combinado digerido, proceder à preparação de padrões para os diferentes metais em estudo em balões volumétricos de 50 mL.
  - Para a análise do Magnésio e do Cálcio é necessário adicionar lantânio, para isso, transferir 10 mL dos padrões e amostras para os respectivos balões volumétricos de 10 mL e adicionar 1 mL de lantânio.

Tabela A – 1. Preparação dos padrões para a determinação dos elementos inorgânicos.

Padrão		1	2	3	4	5
Volume adicionado [mL]		4	8	12	16	20
Volume final [mL]		50				
Concentração [ppm]	Na	2	4	6	8	10
	K	2	4	6	8	10
	Ca	2	4	6	8	10
	Mg	0,4	0,8	1,2	1,6	2

3. Determinação da concentração dos elementos (*Ca*, *Mg*, *K* e *Na*).

Para a detecção das concentrações dos elementos totais de *Ca*, *Mg*, *K* e *Na* nas amostras digeridas, pode ser utilizado um dos seguintes métodos:

- Para a determinação das concentrações de Sódio e Potássio é utilizado o método da espectroscopia de emissão atômica (EEA);
- Para a determinação das concentrações de Cálcio e Magnésio é utilizado o método da espectroscopia de absorção atômica (EAA).

#### Cálculos:

A concentração de leitura dos elementos totais na amostra de cinza digerida,  $c_i$ , expressa em mg/L é dada pela equação:

$$y = m_1 \times x^2 + m_2 \times x + b \quad \text{Equação n.ºA.12}$$

onde,

$y = C_{Ca}; C_{Mg}; C_K; C_{Na}$  – refere-se à concentração do metal na amostra, expresso em mg/L.

$x = Abs; Int$  – refere-se à absorvância/intensidade da amostra lida no espectrómetro.

A concentração dos elementos totais na amostra digerida,  $C_i$ , expressa em mg/kg em base seca é dada pela equação:

$$C_i \left[ \frac{mg \text{ elemento } i}{kg \text{ cinza bs}} \right] = \frac{(c - c_o) \times V}{m} \quad \text{Equação n.ºA.13}$$

onde,

$C_i$  – refere-se à concentração do elemento  $i$  na amostra, expressa em mg/kg (*bs*).

$c$  – refere-se à concentração do elemento  $i$  na solução digerida obtida através da equação n.ºA.12, expressa em mg/L.

$c_o$  – refere-se à concentração do elemento  $i$  na solução digerida no ensaio do branco, expressa em mg/L.

$V$  – refere-se ao volume da solução digerida, expresso em mL.

$m$  – refere-se à massa, em gramas, da amostra de cinza seca.

## **8. Método de determinação das concentrações de Amónia e Cloretos nos gases de exaustão**

(Adaptado de Environmental Protection Agency e Oliveira, 2008)

### **Reagentes:**

1. Água destilada para a lavagem do material.
2. Água bidestilada para a preparação das soluções.
3. Água destilada sem amónia (ultra pura).
4. Solução de Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$  0,1N).
  - Num balão volumétrico de 100 mL, adicionar 0,28 mL de ácido sulfúrico concentrado e perfazer até à marca com água bidestilada. Agitar bem a solução.
5. Solução de Hidróxido de Sódio ( $NaOH$  0,1N).
  - Num balão volumétrico de 100 mL, adicionar uma pequena quantidade de água bidestilada e dissolver 0,40 g de hidróxido de sódio. Perfazer o volume do balão com a mesma água até à marca.

### **Equipamento necessário:**

1. Bomba (2).
2. Borbulhadores (4+4).
3. Recipiente com banho de gelo.
4. Rotâmetro (2).
5. Sonda de amostragem (2).
6. Tubos de teflon.
7. Tubos de silicone.
8. Contador de gás húmido (CGH).
9. Equipamento de laboratório como balões volumétricos, pipetas volumétricas e proveta graduada.

### **Preparação das amostras:**

As amostras de biomassa para a determinação das concentrações de cloretos e amónia nos gases de exaustão devem sofrer uma divisão em fracções de castanhos e de verdes, previamente secas ao ar e cortadas em tamanhos com comprimento entre 300 a 400 mm, conforme descrito na norma CEN/TS 14780:2005.

### **Procedimento laboratorial:**

1. Efectuar a montagem do sistema para a calibração dos dois rotâmetros. Usando o contador de gás húmido, proceder à calibração dos rotâmetros em separado e construir a recta de calibração para cada um.
2. Proceder à montagem dos dois sistemas de amostragem em paralelo para os elementos em estudo (Amónia e Cloretos). Efectuar a ligação dos constituintes de cada sistema pela seguinte ordem:
  - Introduzir a sonda de amostragem de forma a ficar centrada na conduta de exaustão.
  - Usando um tubo de teflon, ligar a sonda de amostragem ao primeiro dos borbulhadores em série.
  - Usando tubos de silicone, ligar os quatro borbulhadores entre si em série.
  - Efectuar a ligação entre o último borbulhador e a bomba por intermédio de um tubo de teflon.
  - Conectar à bomba um rotâmetro que permitirá controlar o caudal.
3. Adicionar 50 mL da solução de  $NaOH$  0,1N, para a amostragem das emissões de cloretos, no segundo e terceiro borbulhadores. Efectuar o mesmo procedimento para a amostragem das emissões de amónia, adicionando, neste caso, 50 mL da solução de  $H_2SO_4$  0,1N em cada um dos borbulhadores referidos. O primeiro borbulhador permanece vazio para permitir a condensação da água e o quarto borbulhador é cheio com Sílica gel.
4. Mergulhar os borbulhadores num banho de gelo até pelo menos 10 cm acima do nível da solução presente nestes. Permanecer pelo menos durante 10 min até iniciar a amostragem.
5. Dar início ao ensaio de combustão e efectuar a amostragem para os cloretos e amónia.
6. Terminada a amostragem, transferir as soluções do segundo e terceiro borbulhadores para recipientes de plástico para posterior análise. Lavar os borbulhadores e adicionar a água das lavagens aos respectivos recipientes e armazenar a uma temperatura de 4°C.
7. Proceder à lavagem do material.

Métodos de detecção:

- Proceder à determinação da concentração de Amónia pelo Método do eléctrodo selectivo de amónia;
- Proceder à determinação da concentração de Cloretos pelo Método do eléctrodo selectivo de ião cloreto.

## Anexo B – Métodos de detecção

### 1. Método de determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO): Método do refluxo colorimétrico

(Adaptado do Standard Methods, 1995:5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method)

#### Reagentes:

1. Água destilada para a lavagem do material.
2. Água bidestilada para a preparação das soluções.
3. Solução padrão de Dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ).
  - Pesar 10,216 g de  $K_2Cr_2O_7$  previamente seco (103°C durante 2 h) e adicionar 500 mL de água bidestilada.
  - Adicionar 167 mL de  $H_2SO_4$  concentrado e 33,3 g de  $HgSO_4$ .
  - Agitar e deixar arrefecer até à temperatura ambiente.
  - Perfazer com água bidestilada até atingir o volume de 1000 mL.
4. Solução de Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).
  - Adicionar  $Ag_2SO_4$  ao ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) na proporção de 5,5 g  $Ag_2SO_4$  por cada quilograma de  $H_2SO_4$ .
  - Permanecer durante 1 ou 2 dias com agitação para que ocorra total dissolução do  $Ag_2SO_4$ .
5. Hidrogenoftalato de potássio padrão ( $KHP$ ).
  - Introduzir uma pequena quantidade de  $KHP$  na estufa a 120°C para secar, até obtenção de uma massa constante.
  - Dissolver 850 mg em água bidestilada e diluir até perfazer um volume de 1000 mL. Esta solução tem um COD teórico de 1000  $\mu g O_2/mL$ .

#### Equipamento necessário:

1. Tubos para digestão de 20x160 mm e respectivas tampas.
2. Equipamento de laboratório como balões volumétricos e pipetas volumétricas (de 1, 3, 4, 5 e 7 mL).
3. Digestor com capacidade para controlar a temperatura dentro da gama (150±2) °C.
4. Espectrofotómetro com um comprimento de onda fixado nos 600 nm para a leitura das absorvâncias.

#### Preparação das amostras:

1. Às amostras de biomassa devem ser extraídos o sobrenadante resultante do processo de extração conforme descrito na norma CEN/TS 15105:2005.
2. As amostras compostas de água de lixiviação (lixiviados) devem ser levadas à centrífuga, durante cerca de 15 min, para poder extrair o seu sobrenadante.

Procedimento laboratorial:

1. Preparação dos padrões.

Depois de preparada a solução de *KHP*, procedeu-se à realização de padrões combinados em balões volumétricos com um volume de 50 mL. Para isso, adicionou-se diferentes volumes da solução de concentração de 1000 mg O<sub>2</sub>/L e perfazendo o volume dos balões com água bidestilada (v. Tabela B – 1).

**Tabela B – 1. Preparação dos padrões para a determinação da concentração de CQO.**

<b>Padrão</b>	1	2	3	4	5	6
<b>Concentração [mg O<sub>2</sub>/L]</b>	0	100	300	500	700	900
<b>Volume adicionado [mL]</b>	0	5	15	25	35	45

2. Determinação da concentração de CQO.
  - Lavar previamente os tubos de digestão e respectivas tampas com água destilada.
  - Adicionar 3,0 mL de solução padrão de Dicromato de Potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) e 7,0 mL de solução de Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e agitar bem.

(NOTA: Adicionar o  $H_2SO_4$  com cuidado de forma a este escorrer pelas paredes para não haver salpicos. Ao agitar o tubo, a solução irá aquecer um pouco.)

- Adicionar 5,0 mL de amostra. Efectuar o mesmo procedimento para os padrões e para o branco, sendo que para este último é adicionado 5,0 mL de água bidestilada.
- Voltar agitar a solução com cuidado.
- Preparar o digestor e elevar a temperatura até ao valor desejado de  $(150 \pm 2)^\circ C$ .
- Colocar os tubos a digerir durante 2 horas.
- Terminado o tempo de digestão, colocar os tubos no suporte metálico e deixar arrefecer até à temperatura ambiente num local onde não haja contacto com a luz solar.
- Preparar o espectrofotómetro fixando-o no comprimento de onda de 600 nm. Proceder à leitura das absorvâncias das amostras e do branco e comparar com a recta de calibração resultante da leitura dos padrões.
- Determinar a concentração de CQO para as amostras através da equação n.ºB.1.



Cálculos:

A concentração de *CQO* nas amostras dos solúveis de biomassa (sobrenadante) e nos lixiviados, expressa em mg O<sub>2</sub>/L é dada pela equação:

$$y = m \times x + b \Leftrightarrow CQO \left[ \frac{mgO_2}{L} \right] = m \times Abs + b \quad \text{Equação n.ºB.1}$$

onde,

$y = CQO$  – refere-se à Carência Química de Oxigénio na solução, expressa em mg O<sub>2</sub>/L de solução.

$x = Abs$  – refere-se à absorvância da amostra lida no espectrofotómetro.

$b$  – refere-se ao valor da ordenada na origem da recta de calibração.

$m$  – refere-se ao valor do declive da recta de calibração.

## **2. Método de determinação da concentração de $Cl^-$ : Método do eléctrodo selectivo de ião cloreto**

(Adaptado de Silva, 2009 e Oliveira, 2008)

### **Reagentes:**

1. Água destilada para a lavagem do material.
2. Água bidestilada para a preparação das soluções.
3. ISA 5M ( $NaNO_3$ ).
  - Num balão volumétrico com um volume de 200 mL, adicionar um pouco de água bidestilada e acrescentar 85 g de  $NaNO_3$  5M.
  - Agitar bem a solução até que todo o nitrato de sódio se dissolva e de seguida perfazer com água bidestilada até atingir o volume de 200 mL (capacidade do balão).
4. Solução padrão 1000 ppm  $Cl^-$ .
  - Num balão volumétrico de volume 1000 mL, adicionar uma pequena quantidade de água bidestilada e acrescentar 1,65 g de  $NaCl$  (previamente seco na estufa a uma temperatura de 140°C).
  - Agitar bem a solução até dissolver todo cloreto de sódio e perfazer com água bidestilada até à marca (1000 mL).

### **Equipamento necessário:**

1. Agitador magnético.
2. Medidor de pH/mV.
3. Eléctrodo de ião cloreto, cat. n.º *CL01501*, com electrólito de enchimento.
4. Equipamento de laboratório como balões volumétricos e pipetas graduadas e volumétricas.

### **Preparação das amostras:**

1. Às amostras de biomassa devem ser extraídos o sobrenadante resultante do processo de extracção conforme descrito na norma CEN/TS 15105:2005.
2. O sobrenadante não deve ser sujeito a qualquer tipo de conservação com ácido.
3. As amostras compostas dos lixiviados devem ser levadas à centrífuga, durante cerca de 15 min, para poder extrair o seu sobrenadante.

### **Procedimento laboratorial:**

1. Preparação dos padrões.

Após a preparação da solução padrão  $Cl^-$  de concentração 1000 ppm, proceder à realização de padrões em balões volumétricos de 100 mL, adicionando diferentes volumes consoante a concentração desejada (v. Tabela B – 2).

**Tabela B – 2. Preparação dos padrões para a determinação da concentração de  $Cl^-$ .**

<b>Padrão</b>	1	2	3	4
<b>Concentração [ppm]</b>	1	10	100	1000
<b>Volume adicionado [mL]</b>	0,1	1	10	100

2. Determinação da concentração de  $Cl^-$ .

- Lavar previamente o eléctrodo de ião cloreto com água destilada.
- Transferir 20 mL de cada padrão para um copo e adicionar 0,4 mL de ISA 5M.
- Com a ajuda de um agitador magnético, agitar a solução e mergulhar o eléctrodo.
- Começando por ordem crescente de concentrações dos padrões, proceder à leitura do potencial medido em mV.
- Após a sua estabilização, registar o seu valor e construir a recta de calibração.
- Efectuar o mesmo procedimento para as amostras e para o branco, sendo que para este último é adicionado água bidestilada. Medições feitas por ordem crescente de concentração.

Cálculos:

A concentração do ião cloreto nas amostras dos solúveis de biomassa e nos lixiviados, expressa em mg  $Cl^-$ /L é dada pela seguinte equação:

$$y = m \times x + b \Leftrightarrow \log_{10}[Cl^-] = \frac{mV - b}{m} \Leftrightarrow \text{Cloretos} \left[ \frac{\text{mg } Cl^-}{L} \right] = 10^{\frac{mV - b}{m}} \quad \text{Equação n.ºB.2}$$

onde,

$x = \log_{10}[Cl^-]$  – refere-se ao logaritmo da concentração do ião cloreto, expresso em mg  $Cl^-$ /L.

$y = mV$  – refere-se ao potencial medido na solução, expresso em mV.

$b$  – refere-se ao valor da ordenada na origem da recta de calibração.

$m$  – refere-se ao valor do declive da recta de calibração.

### 3. Método de determinação da concentração do Azoto de Kjeldahl

(Adaptado do Standard Methods, 1995:4500 – Norg B. Macro-Kjeldahl Method)

#### Reagentes:

1. Água destilada para a lavagem do material.
2. Água bidestilada para a preparação das soluções.
3. Solução de Hidróxido de Sódio ( $NaOH$ ).
  - Preparar uma solução de  $NaOH$  com uma concentração de 500 g/L.
4. Solução de Tiosulfato de Sódio ( $Na_2S_2O_3$ ) de concentração 300 g/L.
  - Num balão volumétrico de 100 mL, adicionar uma pequena quantidade de água bidestilada e acrescentar 47,07 g de Tiosulfato de Sódio penta-hidratado ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ).
  - Agitar a solução até completa dissolução e perfazer o volume com água bidestilada.
5. Solução de digestão.
  - Num balão volumétrico de 1000 mL, adicionar 134 g de Sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ), 11,42 g de Sulfato de Cobre penta-hidratado ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) e com muito cuidado, adicionar 134 mL de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ).
  - Deixar arrefecer a solução até à temperatura ambiente.
  - Depois de arrefecida, diluir a solução para o volume de 1000 mL com água bidestilada e agitar bem.
  - Manter a solução a uma temperatura de 20°C para evitar a cristalização.
6. Solução stock de Cloreto de Amónia ( $NH_4Cl$ ) de 1000 ppm.
  - Num balão volumétrico com um volume de 1000 mL, adicionar uma pequena quantidade de água bidestilada e acrescentar 3,819 g de  $NH_4Cl$  anidro (previamente seco na estufa a uma temperatura de 100°C).
  - Agitar bem a solução até dissolver todo o cloreto de amónia e diluir para o volume de 1000 mL: 1,0 mL = 1,0 mg N = 1,22 mg  $NH_3$
7. Solução de Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$  0,04N).

#### Equipamento necessário:

1. Equipamento de laboratório como balões volumétricos (100, 200 e 1000 mL) e pipetas volumétricas (2, 20 e 25 mL).
2. Copos de 250 mL.
3. Erlenmeyers de 125 mL.
4. Tubos de Kjeldahl para a digestão e destilação.

5. Digestor com capacidade de controlar a temperatura na gama  $(390\pm 10)$  °C.
6. Destilador Kjelttec.
7. Medidor de pH/mV.
8. Eléctrodo de ião  $NH_3$ .

Preparação das amostras:

1. Às amostras de biomassa devem ser extraídos o sobrenadante resultante do processo de extracção conforme descrito na norma CEN/TS 15105:2005.
2. O sobrenadante deve ser sujeito a conservação com ácido conforme referido na norma CEN/TS 15105:2005.
3. As amostras compostas dos lixiviados devem ser levadas à centrifuga, durante cerca de 15 min, para poder extrair o seu sobrenadante.

Procedimento laboratorial:

1. Preparação dos padrões.
  - Através da solução stock de Cloreto de Amónia ( $NH_4Cl$ ) de concentração 1000 ppm previamente preparada, proceder à realização do padrão de 100 ppm transferindo 20 mL para um balão volumétrico de 200 mL e perfazer o volume com água bidestilada.
  - Através do padrão de concentração 100 ppm, extrair 1 e 10 mL para o respectivo balão volumétrico de volume 100 mL, preparando assim os padrões de 1 e 10 ppm, respectivamente.
2. Digestão.
  - Adicionar, aos tubos de Kjeldahl, 25 mL da solução de digestão previamente preparada.
  - Adicionar, aos mesmos, 25 mL de amostra. Efectuar o mesmo procedimento para o branco e padrões.
  - Levar os tubos de Kjeldahl ao digestor e seleccionar, numa primeira fase, a temperatura de 200°C de forma a permitir uma evaporação lenta da água das amostras até redução do volume em cerca de 25 a 30 mL.
  - Numa segunda fase da digestão, aumentar a temperatura para os 390°C de modo a permitir a evaporação do ácido (observa-se a formação de fumos brancos). Nesta fase, se necessário, adicionar 1 ou 2 mL de  $H_2SO_4$  concentrado para permitir uma digestão completa. A digestão termina quando a solução apresentar uma cor verde ou azul esverdeada límpida e transparente.

- Depois de digeridas, deixar arrefecer durante 5 min e adicionar 50 mL de água bidestilada.
3. Destilação.
- Adicionar, aos tubos de Kjeldahl, 2,0 mL de  $Na_2S_2O_3$  previamente preparado.
  - Caso se tenha adicionado  $H_2SO_4$  no processo de digestão, é necessário adicionar  $NaOH$  (adicionar 10 mL de  $NaOH$  por cada mililitro adicionado de ácido) para obter um pH superior a 11.
  - Introduzir o tubo no destilador Kjeltec e iniciar a destilação (são adicionados 30mL de  $NaOH$ ).
  - Recolher o destilado num copo de 250 mL contendo 25 mL de  $H_2SO_4$  0,04N previamente adicionado.
4. Determinação da concentração do Azoto de Kjeldahl ( $N_{org}$ ).
- Lavar previamente o eléctrodo selectivo de amónia com água destilada.
  - Transferir 100 mL do destilado para um erlenmeyer e adicionar 1 mL de  $NaOH$  10N.
  - Com a ajuda de um agitador magnético, agitar a solução e mergulhar o eléctrodo. Proceder à leitura do potencial medido em mV.
  - Após estabilização, registar o seu valor.

(IMPORTANTE: Não esquecer de registar o volume exacto do destilado que deve rondar o 125 mL.)

#### Cálculos:

A concentração do Azoto de Kjeldahl ( $N_{org}$ ) nas amostras dos solúveis de biomassa e nos lixiviados, expressa em mg  $N_{org}$ /L é dada pela seguinte equação:

$$y = m \times x + b \Leftrightarrow \log_{10}[N_{org}] = \frac{mV - b}{m} \Leftrightarrow Azoto \left[ \frac{mg N_{org}}{L} \right] = 10^{\frac{mV - b}{m}} \quad \text{Equação n.ºB.3}$$

onde,

$x = \log_{10}[N_{org}]$  – refere-se ao logaritmo da concentração do azoto de Kjeldahl, expresso em mg  $N_{org}$ /L.

$y = mV$  – refere-se ao potencial medido na solução destilada, expresso em mV.

$b$  – refere-se ao valor da ordenada na origem da recta de calibração.

$m$  – refere-se ao valor do declive da recta de calibração.

#### 4. Método de determinação da concentração do Fósforo Total

(Adaptado do Standard Methods, 1995:4500 – P E. Ascorbic Acid Method)

##### Reagentes:

1. Água destilada para a lavagem do material.
2. Água bidestilada para a preparação das soluções.
3. Indicador de Fenolftaleína.
4. Ácido clorídrico,  $HCl$  (1:1) para a lavagem do material.
5. Ácido clorídrico ( $HCl$ ) concentrado e ácido nítrico ( $HNO_3$ ) concentrado.
6. Ácido Sulfúrico,  $H_2SO_4$  5N.
  - Num balão volumétrico de 500 mL, adicionar um pouco de água bidestilada. Com muito cuidado, diluir 70 mL de ácido sulfúrico concentrado e deixar arrefecer a solução. Perfazer até à marca com água bidestilada.
7. Ácido Ascórbico  $C_6H_8O_6$  0,1M.
  - Depois de adicionada água bidestilada a um balão volumétrico de 100 mL, dissolver 1,76 g ácido ascórbico.
  - Agitar bem e voltar a adicionar água bidestilada até à capacidade do balão. Esta solução é estável durante uma semana a uma temperatura de 4°C.
8. Solução stock de fosfato de 100 ppm.
  - Num balão volumétrico de volume 1000 mL, adicionar um pouco de água bidestilada e dissolver 0,4394 g de  $KH_2PO_4$  anidro (previamente seco na estufa a uma temperatura de 105°C durante 1 h).
  - Adicionar 2 mL de  $H_2SO_4$ , agitar bem a solução e diluir para os 1000 mL.
9. Solução padrão de fosfato de 5 ppm.
  - Num balão volumétrico de volume 200 mL, diluir 10 mL da solução stock de fosfato 100 ppm em água bidestilada.  $1,00\text{ mL} = 2,50\text{ }\mu\text{g P}$
10. Solução de Tartarato de antimónio e potássio.
  - Num balão volumétrico de 100 mL, adicionar um pouco de água bidestilada (cerca de 80 mL) e acrescentar 0,2743 g de  $KSbC_4H_4O_7 \cdot 1/2H_2O$ .
  - Agitar bem a solução e perfazer o volume. Guardar em recipiente escuro.
11. Solução de Molibdato de amónia.
  - Adicionar um pouco de água bidestilada a um balão volumétrico de 250 mL e dissolver 10 g de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ .
  - Agitar bem a solução e perfazer o volume. Guardar em recipiente escuro.
12. Reagente combinado.

- Num balão volumétrico de 100 mL, misturar 50 mL de  $H_2SO_4$  5N, 5 mL da solução de tartarato de antimônio e potássio, 15 mL da solução de molibdato de potássio e 30 mL de ácido ascórbico 0,1M.
- Agitar bem a solução após adição de cada reagente e deixar arrefecer até à temperatura ambiente. Esta solução é estável durante 4 h.

13. Solução de Hidróxido de sódio,  $NaOH$  5M.

- Dissolver 20 g de  $NaOH$  num balão volumétrico de 100 mL perfazendo com água bidestilada até à marca.

Equipamento necessário:

1. Erlenmeyers de 250 mL.
2. Equipamento de laboratório como balões volumétricos (25, 50 e 100 mL) e pipetas volumétricas (1, 2, 5, 15, 30 e 50 mL).
3. Placa de aquecimento equipada com banho de areia com capacidade para controlar a temperatura na gama  $(150 \pm 10) ^\circ C$ .
4. Bureta para a realização da titulação com  $NaOH$  5N.
5. Espectrofotómetro com um comprimento de onda fixado nos 880 nm para a leitura das absorvâncias.

Preparação das amostras:

1. Às amostras de biomassa devem ser extraídos o sobrenadante resultante do processo de extracção conforme descrito na norma CEN/TS 15105:2005.
2. O sobrenadante deve ser sujeito a conservação com ácido conforme referido na norma CEN/TS 15105:2005.
3. As amostras compostas dos lixiviados devem ser levadas à centrífuga, durante cerca de 15 min, para poder extrair o seu sobrenadante.

Procedimento laboratorial:

1. Preparação dos padrões.

Proceder à preparação dos padrões em balões volumétricos de 50 mL, adicionando diferentes volumes da solução padrão de fosfato de concentração 5 ppm, consoante a concentração pretendida (v. Tabela B – 3).

**Tabela B – 3. Preparação dos padrões para a determinação da concentração do Fósforo Total.**

Padrão	1	2	3	4	5
--------	---	---	---	---	---



<b>Concentração [ppm]</b>	0	0,1	0,2	0,5	1,0
<b>Volume adicionado [mL]</b>	0	1,0	2,0	5,0	10,0

2. Digestão com ácido clorídrico – ácido nítrico.

- Transferir 30 mL de amostra de lixiviado para um erlenmeyer de 250 mL. Para as amostras solúveis de biomassa e para os padrões usar um volume de 50 mL.
- Adicionar 1 mL de *HCl* concentrado e 2 mL de *HNO<sub>3</sub>* concentrado.
- Colocar os erlenmeyers no banho de areia a uma temperatura de 85°C até reduzir o volume a cerca de 10 a 20 mL (cerca de 2 h).
- Cobrir os erlenmeyers com vidro de relógio e digerir a uma temperatura de 95°C durante mais algum tempo (cerca de 30 min).
- Deixar arrefecer e transferir o conteúdo das amostras de lixiviados digeridas para balões volumétricos de 25 mL. No caso das amostras solúveis de biomassa digeridas, transferir para balões de 100 mL. Para os padrões transferir para balões de 50 mL.
- Permanecer em repouso durante algum tempo.

3. Determinação da concentração do fósforo total por adição do ácido ascórbico.

- Pipetar, para um balão volumétrico de 50 mL, 25 mL das amostras digeridas. Efectuar o mesmo procedimento para os padrões.
- Adicionar 2 ou 3 gotas do indicador de fenolftaleína e titular (neutralizar) a solução com *NaOH* 5N até a obtenção de uma coloração rosa.
- Acrescentar 4 mL do reagente combinado e deixar repousar a solução mais de 10 min, não deixando ultrapassar os 30 min (coloração azulada).
- Passado esse tempo de repouso, no espectrofotómetro com um comprimento de onda fixado nos 880 nm, proceder à leitura das absorvâncias dos padrões e das amostras.
- Determinar a concentração do fósforo total para cada amostra através da relação entre a sua absorvância e a recta de calibração obtida através das absorvâncias dos padrões, dada na equação n.ºB.4.

Cálculos:

A concentração do fósforo total ( $P_{Total}$ ) nas amostras dos solúveis de biomassa e nos lixiviados, expressa em mg  $P_{Total}$ /L é dada pela seguinte equação:

$$y = m \times x + b \Leftrightarrow \text{Fósforo Total} \left[ \frac{\text{mg } P_{Total}}{L} \right] = m \times Abs + b \quad \text{Equação n.ºB.4}$$

onde,

$y = P_{Total}$  – refere-se à concentração do fósforo total, expresso em mg  $P_{Total}$ /L.

$x = Abs$  – refere-se à absorvância da amostra lida no espectrofotómetro.

$b$  – refere-se ao valor da ordenada na origem da recta de calibração.

$m$  – refere-se ao valor do declive da recta de calibração.

## 5. Método de determinação da concentração dos metais (Ca, Mg, K e Na)

(Adaptado de Silva, 2009 e do Standard Methods, 1995:3110 Metals by atomic absorption spectrometry)

### Reagentes:

1. Água destilada para a lavagem do material.
2. Água de diluição para a preparação das soluções.
  - o Num balão volumétrico de 2000 mL, adicionar água ultra pura. Acrescentar 1,5 mL de  $HNO_3$  por cada litro de água ultra pura e perfazer até à marca.
3. Solução stock de Cálcio de 1000 ppm.
4. Solução stock de Magnésio de 1000 ppm.
5. Solução stock de Potássio de 1000 ppm.
6. Solução stock de Sódio de 1000 ppm.
7. Solução de lantânio de 25,0 g/L.

### Equipamento necessário:

1. Equipamento de laboratório como balões volumétricos (10, 20 e 100 mL), pipetas volumétricas e micropipetas.
2. Espectrómetro de absorção/emissão atómica.
3. Lâmpada de Cálcio ( $\lambda = 422,7$  nm) e Magnésio ( $\lambda = 285,2$  nm).

### Preparação das amostras:

1. Às amostras de biomassa devem ser extraídos o sobrenadante resultante do processo de extracção conforme descrito na norma CEN/TS 15105:2005.
2. O sobrenadante deve ser sujeito a conservação com ácido conforme referido na norma CEN/TS 15105:2005.
3. As amostras compostas dos lixiviados devem ser levadas à centrífuga, durante cerca de 15 min, para poder extrair o seu sobrenadante.

### Procedimento laboratorial:

1. Digestão com ácido clorídrico – ácido nítrico.
  - o Transferir 30 mL de amostra de lixiviado para um erlenmeyer de 250 mL. Para as amostras solúveis de biomassa e para o padrão combinado usar um volume de 50 mL.
  - o Adicionar 1 mL de  $HCl$  concentrado e 2 mL de  $HNO_3$  concentrado.
  - o Colocar os erlenmeyers no banho de areia a uma temperatura de 85°C até reduzir o volume a cerca de 10 a 20 mL (cerca de 2 h).

- Cobrir os erlenmeyers com vidro de relógio e digerir a uma temperatura de 95°C durante mais algum tempo (cerca de 30 min).
- Deixar arrefecer e transferir o conteúdo das amostras digeridas para balões volumétricos de 100 mL. Para o padrão combinado transferir para um balão de 50 mL.
- Permanecer em repouso durante algum tempo.

## 2. Preparação dos padrões.

- Proceder à preparação de um padrão combinado de concentrações 20 ppm para o Magnésio, 10 ppm para o Cálcio, 50 ppm para o Potássio e 10 ppm para o Sódio. Para isso, num balão volumétrico de 50 mL, adicionar 1 mL da solução stock de Magnésio 1000 ppm, 0,5 mL da solução stock de Cálcio 1000 ppm, 2,5 mL da solução stock de Potássio 1000 ppm e adicionar também 0,5 mL da solução stock de Sódio 1000 ppm. Perfazer o volume do balão com água de diluição e levar à digestão conforme descrito acima.
- Depois de digerido o padrão combinado, proceder à preparação dos padrões para os diferentes metais em estudo em balões volumétricos de 10 mL. Para o Magnésio e para o Cálcio é necessário a adição de 1 mL da solução de lantânio.

Padrões para o Magnésio:

**Tabela B – 4. Preparação dos padrões para a determinação da concentração de Magnésio.**

<b>Padrão</b>	1	2	3	4	5	6	7
<b>Concentração [ppm]</b>	0	0,05	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
<b>Volume adicionado [mL]</b>	0	0,025	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Padrões para o Cálcio:

**Tabela B – 5. Preparação dos padrões para a determinação da concentração de Cálcio.**

<b>Padrão</b>	1	2	3	4	5	6	7
<b>Concentração [ppm]</b>	0	0,5	2	4	6	8	10
<b>Volume adicionado [mL]</b>	0	0,5	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0

Padrões para o Potássio:

**Tabela B – 6. Preparação dos padrões para a determinação da concentração de Potássio.**

<b>Padrão</b>	1	2	3	4	5	6
<b>Concentração [ppm]</b>	0	2	4	6	8	10

<b>Volume adicionado [mL]</b>	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
-------------------------------	---	-----	-----	-----	-----	-----

Padrões para o Sódio:

**Tabela B – 7. Preparação dos padrões para a determinação da concentração de Sódio.**

<b>Padrão</b>	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Concentração [ppm]</b>	0	0,8	1,2	2	4	6	8	10
<b>Volume adicionado [mL]</b>	0	0,8	1,2	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0

### 3. Determinação da concentração dos metais (*Ca*, *Mg*, *K* e *Na*).

- Preparar o espectrómetro seleccionando o metal pretendido e fixando o respectivo comprimento de onda (Comprimentos de onda fixados para o Cálcio e Magnésio de 422,7 nm e 285,2 nm, respectivamente, e para o Potássio e Sódio de 766,5 nm e 589,0 nm, respectivamente).
- Proceder à leitura das absorvâncias dos padrões e amostras, por espectroscopia de absorção atómica para o Cálcio e Magnésio.
- Proceder à leitura das intensidades dos padrões e amostras, por espectroscopia de emissão atómica para o Potássio e Sódio.

(NOTA: Se a absorvância/Intensidade lida para as amostras for superior ao padrão mais concentrado, é conveniente efectuar diluições com a água de diluição.)

- Efectuar a curva de calibração para cada metal e comparar com os valores obtidos para as amostras.
- Determinar a concentração de leitura de cada metal para as amostras através da equação n.ºB.5.

#### Cálculos:

A concentração de leitura dos metais nas amostras dos solúveis de biomassa e nos lixiviados, expressa em mg/L é dada pela seguinte equação:

$$y = m_1 \times x^2 + m_2 \times x + b \quad \text{Equação n.ºB.5}$$

onde,

$y = C_{Ca}; C_{Mg}; C_K; C_{Na}$  – refere-se à concentração do metal na amostra, expresso em mg/L.

$x = Abs; Int$  – refere-se à absorvância/intensidade da amostra lida no espectrómetro.

$m_1$ ,  $m_2$  e  $b$  – refere-se aos valores dos coeficientes do polinómio de 2º grau da curva de calibração.

## **6. Método para a determinação da concentração de Amónia: Método do eléctrodo selectivo de amónia**

(Adaptado do Standard Methods, 1995:4500 –  $\text{NH}_3$  D.)

### **Reagentes:**

1. Água destilada para a lavagem do material.
2. Água bidestilada para a preparação das soluções.
3. Solução de Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$  5N).
4. Solução stock de Cloreto de Amónia ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 1000 ppm.

### **Equipamento necessário:**

1. Equipamento de laboratório como balões volumétricos e pipetas graduadas e volumétricas.
2. Agitador magnético.
3. Medidor de pH/mV.
4. Eléctrodo selectivo de  $\text{NH}_3$ .

### **Procedimento laboratorial:**

1. Preparação dos padrões.
  - Transferir 20 mL da solução stock de cloreto de amónia ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) de 1000 ppm para um balão volumétrico de volume 200 mL e perfazer com água bidestilada.
  - Através do padrão de 100 ppm anteriormente preparado, transferir 1 e 10 mL para o respectivo balão volumétrico de volume 100 mL. São preparados os padrões de 1 e 10 ppm, respectivamente.
2. Determinação da concentração de Amónia.
  - Lavar previamente o eléctrodo selectivo de amónia com água destilada.
  - Começando pelo padrão de concentração mais baixa, transferir 25 mL para um copo e adicionar 0,5 mL de  $\text{NaOH}$  5N. Efectuar o mesmo procedimento para as amostras, não esquecendo de lavar o material entre cada análise.
  - Com a ajuda de um agitador magnético, agitar a solução e mergulhar o eléctrodo na solução. Proceder à leitura do potencial medido em mV.
  - Após a solução estabilizar, registar o seu valor.

### **Cálculos:**

A concentração da amónia presente nas soluções de absorção, expressa em mg N- $\text{NH}_3$ /L é dada pela seguinte equação:

$$y = m \times x + b \Leftrightarrow \log_{10}[NH_3] = \frac{mV - b}{m} \Leftrightarrow \text{Amónia} \left[ \frac{\text{mg N} - NH_3}{L} \right] =$$
$$= 10^{\frac{mV - b}{m}} \quad \text{Equação n.º B.6}$$

onde,

$x = \log_{10}[NH_3]$  – refere-se ao logaritmo da concentração de amónia, expresso em mg N-NH<sub>3</sub>/L.

$y = mV$  – refere-se ao potencial medido na solução, expresso em mV.

$b$  – refere-se ao valor da ordenada na origem da recta de calibração.

$m$  – refere-se ao valor do declive da recta de calibração.



## Anexo C – Resultados experimentais

### 1. Monitorização do processo de secagem ao ar

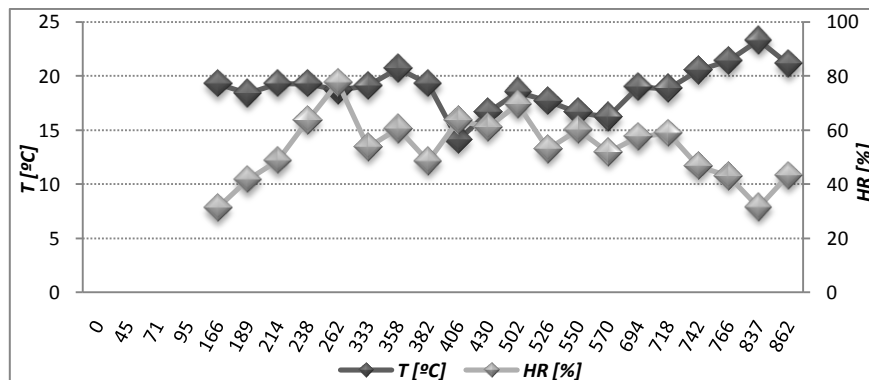


Figura C – 1. Representação gráfica da temperatura ambiente e da humidade relativa durante o processo de secagem ao ar.

Tabela C – 1. Dados relativos à monitorização do processo de secagem ao ar para a amostra *BOC1*.

<i>Tempo [h]</i>	<i>m<sub>amostra</sub> BOC1 [kg]</i>	<i>Teor de matéria seca</i>	<i>Massa seca [kg bs]</i>	<i>Massa de água [kg H<sub>2</sub>O]</i>	<i>W<sub>w</sub> [kg H<sub>2</sub>O/kg biomassa bs]</i>
0,00	1,032			0,413	0,667 <i>W<sub>w</sub> inicial</i>
44,83	0,823			0,204	0,329
71,25	0,776			0,157	0,253
95,00	0,745			0,126	0,203
165,75	0,723			0,104	0,168
189,08	0,706			0,087	0,140
213,50	0,700			0,081	0,130
238,17	0,700			0,081	0,130
262,25	0,704			0,085	0,137
333,25	0,704			0,085	0,137
357,75	0,700			0,081	0,130
382,00	0,703			0,084	0,135
406,25	0,700	0,600	0,619	0,081	0,130
429,50	0,700			0,081	0,130
501,67	0,701			0,082	0,132
525,50	0,699			0,080	0,129
549,75	0,698			0,079	0,127
569,75	0,698			0,079	0,127
694,25	0,695			0,076	0,122
718,25	0,696			0,077	0,124
741,50	0,694			0,075	0,121
765,75	0,692			0,073	0,117
837,25	0,686			0,067	0,108
861,50	0,682			0,063	0,101

Tabela C – 2. Dados relativos à monitorização do processo de secagem ao ar para a amostra BOC2.

Tempo [h]	$m_{amostra}$ BOC2 [kg]	Teor de matéria seca	Massa seca [kg bs]	Massa de água [kg H <sub>2</sub> O]	$W_w$ [kg H <sub>2</sub> O/kg biomassa bs]	
0,00	0,835			0,337	0,676	$W_{W\_inicial}$
44,83	0,630			0,132	0,265	
71,25	0,598			0,100	0,200	
95,00	0,579			0,081	0,162	
165,75	0,561			0,063	0,126	
189,08	0,558			0,060	0,120	
213,50	0,555			0,057	0,114	
238,17	0,558			0,060	0,120	
262,25	0,561			0,063	0,126	
333,25	0,563			0,065	0,130	
357,75	0,563			0,065	0,130	
382,00	0,562	0,5966	0,498	0,064	0,128	
406,25	0,560			0,062	0,124	
429,50	0,561			0,063	0,126	
501,67	0,562			0,064	0,128	
525,50	0,561			0,063	0,126	
549,75	0,560			0,062	0,124	
569,75	0,560			0,062	0,124	
694,25	0,557			0,059	0,118	
718,25	0,559			0,061	0,122	
741,50	0,557			0,059	0,118	
765,75	0,555			0,057	0,114	
837,25	0,552			0,054	0,108	
861,50	0,548			0,050	0,100	

Tabela C – 3. Dados relativos à monitorização do processo de secagem ao ar para a amostra BOC3.

Tempo [h]	$m_{amostra}$ BOC3 [kg]	Teor de matéria seca	Massa seca [kg bs]	Massa de água [kg H <sub>2</sub> O]	$W_w$ [kg H <sub>2</sub> O/kg biomassa bs]	
0,00	1,342			0,551	0,696	$W_{W\_inicial}$
44,83	1,045			0,254	0,321	
71,25	0,986			0,195	0,246	
95,00	0,948			0,157	0,198	
165,75	0,907			0,116	0,146	
189,08	0,899			0,108	0,136	
213,50	0,894			0,103	0,130	
238,17	0,897			0,106	0,134	
262,25	0,900			0,109	0,138	
333,25	0,901			0,110	0,139	
357,75	0,900			0,109	0,138	
382,00	0,900	0,5896	0,791	0,109	0,138	
406,25	0,897			0,106	0,134	
429,50	0,898			0,107	0,135	
501,67	0,899			0,108	0,136	
525,50	0,897			0,106	0,134	
549,75	0,896			0,105	0,132	
569,75	0,896			0,105	0,132	
694,25	0,891			0,100	0,126	
718,25	0,892			0,101	0,127	
741,50	0,889			0,098	0,124	
765,75	0,886			0,095	0,120	
837,25	0,879			0,088	0,111	
861,50	0,874			0,083	0,105	

Tabela C – 4. Dados relativos à monitorização do processo de secagem ao ar para a amostra BOV1.

Tempo [h]	$m_{amostra}$ BOV1 [kg]	Teor de matéria seca	Massa seca [kg bs]	Massa de água [kg H <sub>2</sub> O]	$W_w$ [kg H <sub>2</sub> O/kg biomassa bs]	
0,00	1,320			0,606	0,848	$W_{W\_inicial}$
44,83	0,878			0,164	0,229	
71,25	0,817			0,103	0,144	
95,00	0,797			0,083	0,116	
165,75	0,787			0,073	0,102	
189,08	0,784			0,070	0,098	
213,50	0,783			0,069	0,096	
238,17	0,780			0,066	0,092	
262,25	0,799			0,085	0,119	
333,25	0,801			0,087	0,122	
357,75	0,795			0,081	0,113	
382,00	0,800	0,5411	0,714	0,086	0,120	
406,25	0,797			0,083	0,116	
429,50	0,792			0,078	0,109	
501,67	0,801			0,087	0,122	
525,50	0,798			0,084	0,117	
549,75	0,795			0,081	0,113	
569,75	0,798			0,084	0,117	
694,25	0,794			0,080	0,112	
718,25	0,797			0,083	0,116	
741,50	0,793			0,079	0,110	
765,75	0,787			0,073	0,102	
837,25	0,783			0,069	0,096	
861,50	0,779			0,065	0,091	

Tabela C – 5. Dados relativos à monitorização do processo de secagem ao ar para a amostra BOV2.

Tempo [h]	$m_{amostra}$ BOV2 [kg]	Teor de matéria seca	Massa seca [kg bs]	Massa de água [kg H <sub>2</sub> O]	$W_w$ [kg H <sub>2</sub> O/kg biomassa bs]	
0,00	0,986			0,449	0,836	$W_{W\_inicial}$
44,83	0,662			0,125	0,233	
71,25	0,620			0,083	0,154	
95,00	0,589			0,052	0,097	
165,75	0,593			0,056	0,104	
189,08	0,592			0,055	0,102	
213,50	0,591			0,054	0,100	
238,17	0,594			0,057	0,106	
262,25	0,597			0,060	0,112	
333,25	0,605			0,068	0,126	
357,75	0,602			0,065	0,121	
382,00	0,600	0,5447	0,537	0,063	0,117	
406,25	0,601			0,064	0,119	
429,50	0,602			0,065	0,121	
501,67	0,590			0,053	0,098	
525,50	0,600			0,063	0,117	
549,75	0,600			0,063	0,117	
569,75	0,600			0,063	0,117	
694,25	0,594			0,057	0,106	
718,25	0,597			0,060	0,112	
741,50	0,590			0,053	0,098	
765,75	0,587			0,050	0,093	
837,25	0,582			0,045	0,084	
861,50	0,584			0,047	0,087	

Tabela C – 6. Dados relativos à monitorização do processo de secagem ao ar para a amostra BOV3.

<i>Tempo [h]</i>	<i>m<sub>Amostra</sub> BOV3 [kg]</i>	<i>Teor de matéria seca</i>	<i>Massa seca [kg bs]</i>	<i>Massa de água [kg H<sub>2</sub>O]</i>	<i>W<sub>w</sub> [kg H<sub>2</sub>O/kg biomassa bs]</i>
0,00	0,875	0,5839	0,511	0,364	0,713 <i>W<sub>w_inicial</sub></i>
44,83	0,617			0,106	0,208
71,25	0,580			0,069	0,135
95,00	0,565			0,054	0,106
165,75	0,558			0,047	0,092
189,08	0,558			0,047	0,092
213,50	0,556			0,045	0,088
238,17	0,561			0,050	0,098
262,25	0,569			0,058	0,114
333,25	0,570			0,059	0,116
357,75	0,569			0,058	0,114
382,00	0,570			0,059	0,116
406,25	0,558			0,047	0,092
429,50	0,567			0,056	0,110
501,67	0,570			0,059	0,116
525,50	0,561			0,050	0,098
549,75	0,560			0,049	0,096
569,75	0,561			0,050	0,098
694,25	0,568			0,057	0,112
718,25	0,568			0,057	0,112
741,50	0,565			0,054	0,106
765,75	0,561			0,050	0,098
837,25	0,557			0,046	0,090
861,50	0,555			0,044	0,086

## 2. Determinação do processo de secagem na estufa a 105°C

Tabela C – 7. Determinação do teor de humidade a 105°C na estufa para as amostras de biomassa originais.

Amostras	Massa recipiente vazio ( $m_1$ ) [g]	Massa recipiente + amostra [g]			Massa de água perdida [g H <sub>2</sub> O]	$w_{105}$ [kg H <sub>2</sub> O/kg Biomassa $bs_{ar}$ ]
		Antes ( $m_2$ ) [g $bs_{ar}$ ]	Depois ( $m_{3,1}$ ) [g $bs$ ]	Depois ( $m_{3,2}$ ) [g $bs$ ]		
BOC1	5,54	55,53	51,13	50,93	4,60	0,092
BOC2	5,55	55,69	51,38	51,13	4,56	0,091
BOC3	5,49	55,42	50,87	50,69	4,73	0,095
BOV1	5,53	55,67	51,59	51,50	4,17	0,083
BOV2	5,52	55,46	51,45	51,45	4,01	0,080
BOV3	5,53	55,52	51,61	51,55	3,97	0,079

Tabela C – 8. Determinação do teor de humidade a 105°C na estufa para as amostras de biomassa lixiviadas.

Amostras	Massa recipiente vazio ( $m_1$ ) [g]	Massa recipiente + amostra [g]			Massa de água perdida [g H <sub>2</sub> O]	$w_{105}$ [kg H <sub>2</sub> O/kg Biomassa $bs_{ar}$ ]
		Antes ( $m_2$ ) [g $bs_{ar}$ ]	Depois ( $m_{3,1}$ ) [g $bs$ ]	Depois ( $m_{3,2}$ ) [g $bs$ ]		
BLC1	5,55	56,41	52,84	52,65	3,76	0,074
BLC2	5,48	54,86	51,37	51,23	3,63	0,074
BLC3	5,51	54,54	50,97	50,84	3,70	0,075
BLV1	5,50	55,51	52,42	52,27	3,24	0,065
BLV2	5,53	55,61	52,11	52,04	3,57	0,071
BLV3	5,51	55,57	52,09	52,04	3,53	0,071

### 3. Distribuição dos diâmetros dos caules para a fracção de castanhos

Tabela C – 9. Frequências absoluta e relativa dos diâmetros da amostra *BOC1*.

<i>Diâmetro [mm]</i>	<i>Frequência absoluta</i>	<i>Frequência acumulada</i>	<i>Frequência relativa</i>
1	0	0	0%
2	0	0	0%
3	0	0	0%
4	0	0	0%
5	0	0	0%
6	2	2	8%
7	8	10	32%
8	2	12	8%
9	4	16	16%
10	3	19	12%
11	0	19	0%
12	0	19	0%
13	3	22	12%
14	2	24	8%
15	0	24	0%
16	1	25	4%
17	0	25	0%
18	0	25	0%
19	0	25	0%
20	0	25	0%
<b>TOTAL</b>	25	-	100%

Tabela C – 10. Frequências absoluta e relativa dos diâmetros da amostra *BOC2*.

<i>Diâmetro [mm]</i>	<i>Frequência absoluta</i>	<i>Frequência acumulada</i>	<i>Frequência relativa</i>
1	0	0	0%
2	0	0	0%
3	0	0	0%
4	0	0	0%
5	5	5	15%
6	12	17	35%
7	7	24	21%
8	5	29	15%
9	1	30	3%
10	2	32	6%
11	0	32	0%
12	0	32	0%
13	1	33	3%
14	1	34	3%
15	0	34	0%
16	0	34	0%
17	0	34	0%
18	0	34	0%
19	0	34	0%
20	0	34	0%
<b>TOTAL</b>	34	-	100%

Tabela C – 11. Frequências absoluta e relativa dos diâmetros da amostra *BOC3*.

<i>Diâmetro [mm]</i>	<i>Frequência absoluta</i>	<i>Frequência acumulada</i>	<i>Frequência relativa</i>
1	0	0	0%
2	0	0	0%
3	0	0	0%
4	0	0	0%
5	8	8	21%
6	6	14	16%
7	2	16	5%
8	3	19	8%
9	8	27	21%
10	3	30	8%
11	3	33	8%
12	2	35	5%
13	0	35	0%
14	2	37	5%
15	0	37	0%
16	0	37	0%
17	0	37	0%
18	0	37	0%
19	0	37	0%
20	1	38	3%
<b>TOTAL</b>	38	-	100%

#### 4. Determinação do teor de cinzas a 550°C

Tabela C – 12. Determinação do teor de cinzas a 550°C na mufla para as amostras de biomassa originais.

<i>Amostras</i>	<i>Massa cadinho vazio (<math>m_1</math>) [g]</i>	<i>Massa cadinho + amostra (<math>m_2</math>) [g bs]</i>	<i>Massa cadinho + cinzas (<math>m_3</math>) [g]</i>	<i><math>W_{ZR}</math> [kg cinzas/kg biomassa bs]</i>	<i><math>A_d</math> [% bs]</i>	
<i>BOC1</i>	9,8143	10,8147	9,8229	0,00860	0,86	
<i>BOC2</i>	9,9482	10,9499	9,9575	0,00928	0,93	0,88
<i>BOC3</i>	10,3672	11,3702	10,3757	0,00847	0,85	
<i>BOV1</i>	9,2513	10,2537	9,2694	0,01806	1,81	
<i>BOV2</i>	12,2971	13,2975	12,3160	0,01889	1,89	1,85
<i>BOV3</i>	9,5862	10,5875	9,6048	0,01858	1,86	

Tabela C – 13. Determinação do teor de cinzas a 550°C na mufla para as amostras de biomassa lixiviadas.

<i>Amostras</i>	<i>Massa cadinho vazio (<math>m_1</math>) [g]</i>	<i>Massa cadinho + amostra (<math>m_2</math>) [g bs]</i>	<i>Massa cadinho + cinzas (<math>m_3</math>) [g]</i>	<i><math>W_{ZR}</math> [kg cinzas/kg biomassa bs]</i>	<i><math>A_d</math> [% bs]</i>	
<i>BLC1</i>	9,8143	10,8167	9,8194	0,00509	0,51	
<i>BLC2</i>	9,9482	10,9483	9,9543	0,00610	0,61	0,57
<i>BLC3</i>	10,3675	11,3681	10,3735	0,00600	0,60	
<i>BLV1</i>	9,2516	10,2522	9,2609	0,00929	0,93	
<i>BLV2</i>	12,2985	13,2995	12,3055	0,00699	0,70	0,84
<i>BLV3</i>	9,5857	10,5866	9,5945	0,00879	0,88	

## 5. Determinação do teor de matéria volátil a 900°C

Tabela C – 14. Determinação do teor de matéria volátil a 900°C na mufla para as amostras de biomassa originais.

<i>Amostras</i>	<i>Massa cadinho vazio (<math>m_1</math>) [g]</i>	<i>Massa cadinho + amostra (<math>m_2</math>) [g bs]</i>	<i>Massa cadinho + carbonizado (<math>m_3</math>) [g]</i>	<i><math>v_d</math> [% bs]</i>	
<i>BOC1</i>	14,9168	15,9191	15,0963	82,09	
<i>BOC2</i>	14,4242	15,4261	14,6061	81,84	82,07
<i>BOC3</i>	14,4872	15,4886	14,6647	82,27	
<i>BOV1</i>	16,3694	17,3708	16,5679	80,18	
<i>BOV2</i>	14,9165	15,9173	15,1150	80,17	80,18
<i>BOV3</i>	14,4241	15,4267	14,6227	80,19	

Tabela C – 15. Determinação do teor de matéria volátil a 900°C na mufla para as amostras de biomassa lixiviadas.

<i>Amostras</i>	<i>Massa cadinho vazio (<math>m_1</math>) [g]</i>	<i>Massa cadinho + amostra (<math>m_2</math>) [g bs]</i>	<i>Massa cadinho + carbonizado (<math>m_3</math>) [g]</i>	<i><math>v_d</math> [% bs]</i>	
<i>BLC1</i>	14,4875	15,4893	14,6482	83,96	
<i>BLC2</i>	16,3691	17,3824	16,5392	83,21	83,53
<i>BLC3</i>	14,9169	15,9175	15,0827	83,43	
<i>BLV1</i>	14,4249	15,4276	14,6049	82,05	
<i>BLV2</i>	14,4876	15,4939	14,6617	82,70	82,32
<i>BLV3</i>	16,3681	17,3689	16,5461	82,21	



## 6. Resultados das correlações existentes entre os teores determinados

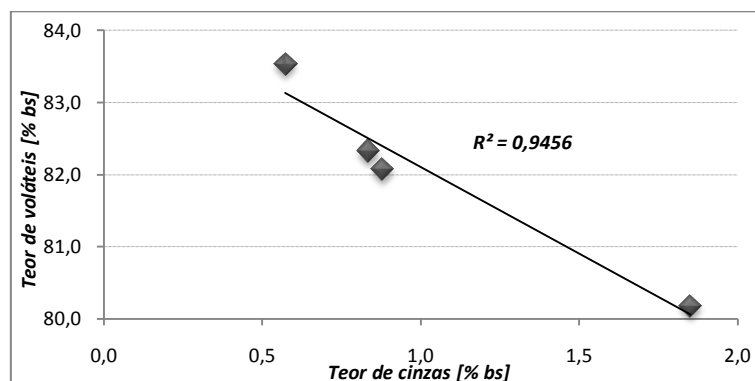


Figura C – 2. Correlação existente entre os teores de cinzas e de matéria volátil.

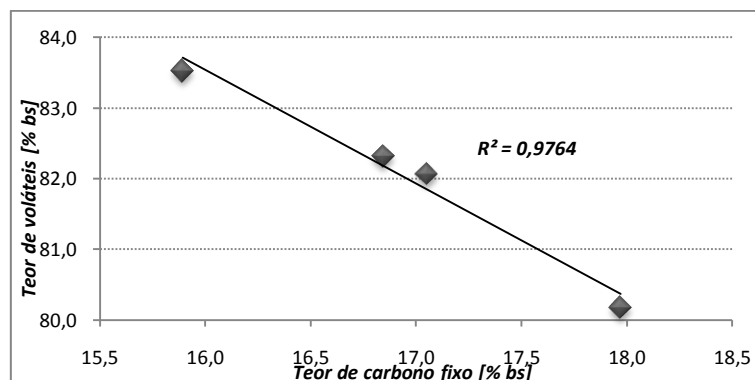


Figura C – 3. Correlação existente entre os teores de carbono fixo e de matéria volátil.

## 7. Dados relativos à monitorização dos ensaios de lixiviação

Tabela C – 16. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º1.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [µS/cm]		Ciclo
		ALC#1	ALV#1			ALC#1	ALV#1	ALC#1	ALV#1	
12-03-2010	Mergulhados	15:30	12:10	-	-	5,72 (24,2°C)		2,2	2,2	1º
15-03-2010	Escorridos	16:30		-	-	5,24 (16,4°C)	4,40 (16,0°C)	49,4	384	
16-03-2010	Mergulhados	16:45		17,7	43,0	-	-	-	-	
17-03-2010	Escorridos	16:20		18,9	51,7	5,74 (16,1°C)	4,70 (15,9°C)	60,7	438	
18-03-2010	Mergulhados	16:10		19,4	63,6	-	-	-	-	
19-03-2010	Escorridos	15:55		18,6	78,2	5,82 (18,1°C)	4,78 (18,1°C)	71,0	443	2º
22-03-2010	Mergulhados	11:30	11:20	18,2	54,8	5,60 (20,0°C)	5,42 (19,7°C)	1,5	3,5	
23-03-2010	Escorridos	16:05		21,0	60,6	5,79 (17,5°C)	5,66 (17,4°C)	14,9	31,2	
24-03-2010	Mergulhados	16:10		18,9	50,9	-	-	-	-	
25-03-2010	Escorridos	15:45		14,2	66,5	5,80 (15,5°C)	5,07 (15,4°C)	19,3	32,7	
26-03-2010	Mergulhados	15:30		16,6	57,4	-	-	-	-	
29-03-2010	Escorridos	15:25		18,5	69,5	5,84 (17,4°C)	5,14 (17,4°C)	34,9	50,9	

Tabela C – 17. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º2.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [µS/cm]		Ciclo
		ALC#2	ALV#2			ALC#2	ALV#2	ALC#2	ALV#2	
12-03-2010	Mergulhados	17:30	12:00	-	-	5,72 (24,2°C)		2,2	2,2	1º
15-03-2010	Escorridos	16:30		-	-	5,13 (16,2°C)	5,58 (16,1°C)	56,2	372	
16-03-2010	Mergulhados	16:45		17,7	43,0	-	-	-	-	
17-03-2010	Escorridos	16:20		18,9	51,7	5,67 (16,0°C)	4,88 (16,0°C)	67,5	427	
18-03-2010	Mergulhados	16:10		19,4	63,6	-	-	-	-	
19-03-2010	Escorridos	15:55		18,6	78,2	5,70 (18,1°C)	4,90 (18,1°C)	79,2	436	2º
22-03-2010	Mergulhados	16:55	16:45	20,4	50,4	5,68 (19,9°C)	5,84 (21,5°C)	2,3	1,8	
23-03-2010	Escorridos	16:05		21,0	60,6	5,74 (17,7°C)	5,70 (17,7°C)	14,5	29,8	
24-03-2010	Mergulhados	16:10		18,9	50,9	-	-	-	-	
25-03-2010	Escorridos	15:45		14,2	66,5	5,60 (15,5°C)	5,10 (15,5°C)	20,0	32,4	
26-03-2010	Mergulhados	15:30		16,6	57,4	-	-	-	-	
29-03-2010	Escorridos	15:25		18,5	69,5	5,87 (17,5°C)	5,24 (17,4°C)	39,8	48,4	

Tabela C – 18. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º3.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [µS/cm]		Ciclo
		ALC#3	ALV#3			ALC#3	ALV#3	ALC#3	ALV#3	
15-03-2010	Mergulhados	16:10	15:45	-	-	6,42 (22,6°C)		5,4	5,4	1º
16-03-2010	Escorridos		15:35	17,7	43,7	5,60 (16,3°C)	4,92 (16,2°C)	31,3	207	
17-03-2010	Mergulhados		16:20	18,9	51,7	-	-	-	-	
18-03-2010	Escorridos		16:10	19,4	63,6	5,80 (17,6°C)	4,84 (17,5°C)	52,5	257	
19-03-2010	Mergulhados		15:55	18,6	78,2	-	-	-	-	
22-03-2010	Escorridos		16:20	20,4	50,4	5,81 (17,5°C)	5,10 (17,1°C)	95,5	297	
23-03-2010	Mergulhados	-	18:15	21,0	60,6	-	5,55 (23,3°C)	-	2,0	2º
24-03-2010		11:25	-	17,7	57,3	5,39 (21,4°C)	-	2,2	-	
24-03-2010	Escorridos	-	17:00	18,9	50,9	-	5,73 (17,5°C)	-	23,4	
25-03-2010		10:30	-	15,5	57,1	5,73 (15,8°C)	-	14,8	-	
25-03-2010	Mergulhados	-	16:40	15,0	60,2	-	-	-	-	
26-03-2010		10:50	-	15,4	63,5	-	-	-	-	
26-03-2010	Escorridos	-	15:30	16,6	57,4	-	5,60 (15,7°C)	-	23,5	
29-03-2010		11:00	-	17,9	70,9	5,93 (17,2°C)	-	32,6	-	
29-03-2010	Mergulhados	-	15:15	18,5	69,5	-	-	-	-	
30-03-2010		11:00	-	16,4	52,1	-	-	-	-	
31-03-2010	Escorridos	10:45	-	16,8	56,4	6,03 (15,8°C)	-	36,6	-	
01-04-2010		-	11:00	16,5	55,8	-	5,40 (15,7°C)	-	32,5	

Tabela C – 19. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º4.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [µS/cm]		Ciclo
		ALC#4	ALV#4			ALC#4	ALV#4	ALC#4	ALV#4	
16-03-2010	Mergulhados	15:10	15:00	18,0	42,9	5,58 (20,5°C)		3,4	3,4	1º
17-03-2010	Escorridos		16:20	18,9	51,7	4,45 (16,6°C)	5,27 (16,7°C)	32,9	188,8	
18-03-2010	Mergulhados		16:10	19,4	63,6	-	-	-	-	
19-03-2010	Escorridos		15:55	18,6	78,2	5,64 (18,1°C)	4,92 (18,1°C)	53,6	244	
22-03-2010	Mergulhados		16:20	20,4	50,4	-	-	-	-	
23-03-2010	Escorridos		16:05	21,0	60,6	5,90 (17,4°C)	5,17 (17,4°C)	65,5	245	
25-03-2010	Mergulhados	9:50	9:40	15,8	56,2	5,16 (20,1°C)	5,29 (21,6°C)	1,9	2,6	2º
26-03-2010	Escorridos		10:45	15,4	63,5	5,06 (15,4°C)	4,86 (15,6°C)	14,3	20,9	
29-03-2010	Mergulhados		11:00	17,9	70,9	-	-	-	-	
30-03-2010	Escorridos		11:00	16,4	52,1	5,82 (15,8°C)	5,35 (15,9°C)	22,4	27,6	
01-04-2010	Mergulhados		11:00	16,5	55,8	-	-	-	-	
06-04-2010	Escorridos		11:00	18,2	53,4	5,96 (16,4°C)	5,12 (16,5°C)	47,5	48,1	

Tabela C – 20. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º5.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [ $\mu$ S/cm]		Ciclo
		ALC#5	ALV#5			ALC#5	ALV#5	ALC#5	ALV#5	
07-04-2010	Mergulhados	15:00	15:15	18,8	58,8	5,30 (21,2°C)	5,57 (18,0°C)	1,4	1,0	1º
08-04-2010	Escorridos	15:30		20,5	46,7	5,76 (17,5°C)	5,25 (17,7°C)	31,0	128,5	
09-04-2010	Mergulhados	15:15		21,4	43 0	-	-	-	-	
12-04-2010	Escorridos	15:00		23,4	30,4	5,50 (19,1°C)	5,01 (19,0°C)	80,4	184,6	
13-04-2010	Mergulhados	15:00		21,1	43,2	-	-	-	-	
14-04-2010	Escorridos	15:00		21,4	47,8	5,81 (18,7°C)	5,73 (18,8°C)	90,1	177,3	2º
16-04-2010	Mergulhados	11:05	11:00	21,5	51,9	5,66 (20,9°C)	5,60 (20,9°C)	1,3	1,0	
19-04-2010	Escorridos	11:05		20,4	58,5	5,85 (19,4°C)	5,79 (19,5°C)	45,1	30,0	
20-04-2010	Mergulhados	11:00		20,4	61,8	-	-	-	-	
21-04-2010	Escorridos	10:50		21,7	64,0	6,10 (20,3°C)	6,04 (20,3°C)	54,5	33,8	
22-04-2010	Mergulhados	10:50		20,0	68,1	-	-	-	-	
23-04-2010	Escorridos	10:50		20,0	64,5	6,24 (19,2°C)	6,04 (19,4°C)	64,2	34,4	

Tabela C – 21. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º6.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [ $\mu$ S/cm]		Ciclo
		ALC#6	ALV#6			ALC#6	ALV#6	ALC#6	ALV#6	
07-04-2010	Mergulhados	15:25	15:30	18,8	58,8	5,56 (18,3°C)	5,60 (18,3°C)	1,4	1,2	1º
08-04-2010	Escorridos	15:30		20,5	46,7	5,81 (17,5°C)	5,27 (17,5°C)	31,1	174,2	
09-04-2010	Mergulhados	15:15		21,4	4 0	-	-	-	-	
12-04-2010	Escorridos	15:00		23,4	30,4	5,53 (18,7°C)	4,72 (18,5°C)	83,0	243	
13-04-2010	Mergulhados	15:00		21,1	43,2	-	-	-	-	
14-04-2010	Escorridos	15:00		21,4	47,8	5,98 (18,5°C)	5,53 (18,3°C)	93,6	235	2º
16-04-2010	Mergulhados	11:25	11:20	21,5	51,9	5,55 (21,6°C)	5,61 (22,4°C)	1,1	2,0	
19-04-2010	Escorridos	11:05		20,4	58,5	5,78 (19,3°C)	5,80 (19,3°C)	50,0	43,4	
20-04-2010	Mergulhados	11:00		20,4	61,8	-	-	-	-	
21-04-2010	Escorridos	10:50		21,7	64,0	6,12 (20,2°C)	6,11 (20,2°C)	61,4	49,5	
22-04-2010	Mergulhados	10:50		20,0	68,1	-	-	-	-	
23-04-2010	Escorridos	10:50		20,0	64,5	6,24 (19,2°C)	6,02 (19,3°C)	71,4	52,8	

Tabela C – 22. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º7.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]		Ciclo
		ALC#7	ALV#7			ALC#7	ALV#7	ALC#7	ALV#7	
09-04-2010	Mergulhados	10:55	10:50	20,0	32,6	5,65 (20,2°C)	5,40 (20,2°C)	1,0	1,4	1º
12-04-2010	Escorridos		11:05	21,1	26,1	5,72 (18,7°C)	4,55 (18,7°C)	43,2	275	
13-04-2010	Mergulhados		11:20	19,5	38,	-	-	-	-	
14-04-2010	Escorridos		11:05	19,7	50,0	5,90 (18,2°C)	4,73 (18,2°C)	54,4	299	
15-04-2010	Mergulhados		11:05	19,4	65,2	-	-	-	-	
16-04-2010	Escorridos		10:55	21,5	51,9	5,79 (19,3°C)	5,55 (19,4°C)	102,2	457	
19-04-2010	Mergulhados	10:45	10:35	20,4	58,5	5,80 (21,8°C)	5,80 (22,1°C)	2,1	2,8	2º
20-04-2010	Escorridos		10:20	20,3	62,1	5,59 (19,7°C)	5,76 (19,6°C)	20,9	34,0	
21-04-2010	Mergulhados		10:35	21,4	64,5	-	-	-	-	
22-04-2010	Escorridos		10:30	20,0	68,1	5,88 (19,6°C)	5,88 (19,6°C)	33,6	41,7	
23-04-2010	Mergulhados		10:45	20,0	64,5	-	-	-	-	
26-04-2010	Escorridos		10:30	20,9	68,7	6,10 (20,0°C)	5,89 (20,0°C)	58,6	52,6	

Tabela C – 23. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º8.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]		Ciclo
		ALC#8	ALV#8			ALC#8	ALV#8	ALC#8	ALV#8	
09-04-2010	Mergulhados	11:15	11:05	20,0	32,6	5,54 (21,4°C)	5,27 (21,7°C)	1,2	1,3	1º
12-04-2010	Escorridos		11:05	21,1	26,1	5,48 (19,0°C)	4,25 (18,9°C)	50,9	241	
13-04-2010	Mergulhados		11:20	19,5	38,	-	-	-	-	
14-04-2010	Escorridos		11:05	19,7	50,0	5,67 (18,3°C)	4,58 (18,2°C)	62,8	244	
15-04-2010	Mergulhados		11:05	19,4	65,2	-	-	-	-	
16-04-2010	Escorridos		10:55	21,5	51,9	5,43 (19,1°C)	5,40 (19,1°C)	120,0	369	
19-04-2010	Mergulhados	14:45	14:50	22,1	55,0	5,66 (22,1°C)	5,69 (23,3°C)	1,3	1,9	2º
20-04-2010	Escorridos		15:15	23,1	56,4	5,76 (20,3°C)	5,78 (20,2°C)	22,6	26,4	
21-04-2010	Mergulhados		15:35	21,5	60,0	-	-	-	-	
22-04-2010	Escorridos		15:20	21,8	56,1	5,92 (20,1°C)	5,78 (20,0°C)	35,5	32,3	
23-04-2010	Mergulhados		15:00	20,9	55,8	-	-	-	-	
26-04-2010	Escorridos		15:10	22,2	66,1	5,96 (20,5°C)	5,76 (20,5°C)	65,3	44,2	

Tabela C – 24. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º9.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [µS/cm]		Ciclo
		ALC#9	ALV#9			ALC#9	ALV#9	ALC#9	ALV#9	
26-04-2010	Mergulhados	14:50	14:35	22,2	66,1	5,88 (22,0°C)	5,47 (25,8°C)	1,9	2,7	1º
27-04-2010	Escorridos	15:10		24,2	56,9	5,90 (21,4°C)	5,15 (21,4°C)	49,1	360	
28-04-2010	Mergulhados	15:00		25,1	59,	-	-	-	-	
29-04-2010	Escorridos	15:10		21,5	61,7	5,74 (20,8°C)	4,60 (20,9°C)	87,4	475	
30-04-2010	Mergulhados	15:05		20,4	56,6	-	-	-	-	
03-05-2010	Escorridos	14:50		21,7	43,6	6,04 (17,7°C)	5,66 (17,7°C)	148,6	438	2º
05-05-2010	Mergulhados	10:15	10:00	18,4	36,6	5,94 (19,9°C)	5,65 (19,7°C)	2,0	2,0	
06-05-2010	Escorridos	10:25		18,9	43,8	5,77 (17,2°C)	5,82 (17,3°C)	23,5	38,0	
07-05-2010	Mergulhados	10:50		19,2	64,4	-	-	-	-	
10-05-2010	Escorridos	10:35		17,5	56,8	5,85 (17,2°C)	5,89 (17,3°C)	58,2	61,5	
11-05-2010	Mergulhados	10:35		17,9	65,4	-	-	-	-	
12-05-2010	Escorridos	10:30		16,9	57,8	6,05 (16,4°C)	6,25 (16,5°C)	64,8	61,6	

Tabela C – 25. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º10.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [µS/cm]		Ciclo
		ALC#10	ALV#10			ALC#10	ALV#10	ALC#10	ALV#10	
26-04-2010	Mergulhados	15:25	15:20	22,2	66,1	5,80 (22,1°C)	5,68 (22,2°C)	2,3	2,7	1º
27-04-2010	Escorridos	15:10		24,2	56,9	5,78 (21,3°C)	5,26 (21,2°C)	42,3	281	
28-04-2010	Mergulhados	15:00		25	59,4	-	-	-	-	
29-04-2010	Escorridos	15:10		21,5	61,7	5,76 (20,8°C)	4,74 (20,6°C)	76,2	394	
30-04-2010	Mergulhados	15:05		20,4	56,6	-	-	-	-	
03-05-2010	Escorridos	14:50		21,7	43,6	5,96 (17,7°C)	5,78 (17,6°C)	132,4	404	2º
05-05-2010	Mergulhados	10:40	10:35	18,4	36,6	5,40 (19,6°C)	5,53 (19,6°C)	1,9	1,2	
06-05-2010	Escorridos	10:25		18,9	43,8	5,56 (17,4°C)	5,85 (17,3°C)	21,9	35,5	
07-05-2010	Mergulhados	10:50		19,2	64,4	-	-	-	-	
10-05-2010	Escorridos	10:35		17,5	56,8	5,71 (17,4°C)	5,95 (17,3°C)	59,2	58,5	
11-05-2010	Mergulhados	10:35		17,9	65,4	-	-	-	-	
12-05-2010	Escorridos	10:30		16,9	57,8	5,98 (16,2°C)	6,21 (16,2°C)	62,1	60,1	

Tabela C – 26. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º11.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]		Ciclo
		ALC#11	ALV#11			ALC#11	ALV#11	ALC#11	ALV#11	
28-04-2010	Mergulhados	11:05	11:00	22,8	64,0	5,70 (25,1°C)	5,62 (25,0°C)	2,1	2,6	1º
29-04-2010	Escorridos	10:40		21,7	63,1	5,88 (21,2°C)	4,71 (21,2°C)	37,5	320	
30-04-2010	Mergulhados	10:50		21	56,4	-	-	-	-	
03-05-2010	Escorridos	11:00		18,4	48,5	5,59 (18,1°C)	5,30 (18,0°C)	88,1	407	
04-05-2010	Mergulhados	11:10		18,1	40,6	-	-	-	-	
05-05-2010	Escorridos	10:50		18,4	36,6	6,12 (16,6°C)	5,82 (16,5°C)	100,4	452	
07-05-2010	Mergulhados	14:05	14:10	-	-	5,77 (21,1°C)	5,77 (21,2°C)	1,9	1,6	2º
10-05-2010	Escorridos	14:45		-	-	6,02 (17,5°C)	6,01 (17,4°C)	40,7	35,9	
11-05-2010	Mergulhados	14:50		19,3	59,5	-	-	-	-	
12-05-2010	Escorridos	14:40		17,9	55,6	6,16 (16,7°C)	6,02 (16,6°C)	45,3	37,3	
13-05-2010	Mergulhados	14:30		17,8	52,3	-	-	-	-	
14-05-2010	Escorridos	14:35		17,9	61,9	6,37 (16,9°C)	6,09 (16,5°C)	50,8	40,8	

Tabela C – 27. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º12.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]		Ciclo
		ALC#12	ALV#12			ALC#12	ALV#12	ALC#12	ALV#12	
28-04-2010	Mergulhados	10:45	10:35	22,8	64,0	5,56 (28,1°C)	5,87 (24,2°C)	2,8	1,6	1º
29-04-2010	Escorridos	10:40		21,7	63,1	5,48 (21,0°C)	4,47 (21,1°C)	63,2	395	
30-04-2010	Mergulhados	10:50		21	56,4	-	-	-	-	
03-05-2010	Escorridos	11:00		18,4	48,5	5,53 (18,0°C)	4,71 (17,9°C)	141,2	534	
04-05-2010	Mergulhados	11:10		18,1	40,6	-	-	-	-	
05-05-2010	Escorridos	10:50		18,4	36,6	6,07 (16,7°C)	5,35 (16,6°C)	161,8	592	
07-05-2010	Mergulhados	14:25	14:45	-	-	5,64 (22,0°C)	5,66 (21,2°C)	2,0	1,3	2º
10-05-2010	Escorridos	14:45		-	-	5,83 (17,9°C)	5,82 (17,5°C)	51,0	46,2	
11-05-2010	Mergulhados	14:50		19,3	59,5	-	-	-	-	
12-05-2010	Escorridos	14:40		17,9	55,6	5,92 (16,8°C)	5,75 (16,8°C)	61,5	47,3	
13-05-2010	Mergulhados	14:30		17,8	52,3	-	-	-	-	
14-05-2010	Escorridos	14:35		17,9	61,9	6,14 (16,5°C)	5,94 (16,6°C)	69,7	52,6	

Tabela C – 28. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º13.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [µS/cm]		Ciclo
		ALC#13	ALV#13			ALC#13	ALV#13	ALC#13	ALV#13	
19-05-2010	Mergulhados	10:05		21,3	66,0	7,30 (21,6°C)	6,40 (21,5°C)	4,7	2,7	1º
20-05-2010	Escorridos	10:25		24,1	36,0	5,66 (21,4°C)	4,97 (21,2°C)	40,1	288	
21-05-2010	Mergulhados	10:25		24,5	46,	-	-	-	-	
24-05-2010	Escorridos	10:35		22,9	48,0	5,03 (22,8°C)	4,70 (22,7°C)	106,5	392	
25-05-2010	Mergulhados	12:05		22,9	56,5	-	-	-	-	
26-05-2010	Escorridos	10:55		22,8	56,5	5,44 (21,5°C)	5,43 (21,4°C)	133,4	428	
28-05-2010	Mergulhados	10:45	10:35	21,6	59,0	5,08 (23,7°C)	5,33 (23,9°C)	1,9	1,6	2º
31-05-2010	Escorridos	9:30		22,5	71,2	5,59 (21,9°C)	5,68 (21,9°C)	41,6	52,4	
01-06-2010	Mergulhados	10:10		22,9	69,6	-	-	-	-	
02-06-2010	Escorridos	10:25		-	-	5,64 (22,5°C)	5,94 (22,6°C)	53,7	56,6	
03-06-2010	Mergulhados	11:20		24,6	64,9	-	-	-	-	
04-06-2010	Escorridos	11:25		22,2	60,7	5,49 (21,8°C)	5,63 (22,0°C)	64,5	61,0	

Tabela C – 29. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º14.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [µS/cm]		Ciclo
		ALC#14	ALV#14			ALC#14	ALV#14	ALC#14	ALV#14	
19-05-2010	Mergulhados	10:05		21,3	66,0	5,90 (22,7°C)	5,77 (22,8°C)	4,6	4,0	1º
20-05-2010	Escorridos	10:25		24,1	36,0	5,75 (21,1°C)	5,02 (21,2°C)	47,9	208	
21-05-2010	Mergulhados	10:25		24,5	46,	-	-	-	-	
24-05-2010	Escorridos	10:35		22,9	48,0	5,16 (22,7°C)	4,78 (22,8°C)	125,4	278	
25-05-2010	Mergulhados	12:05		22,9	56,5	-	-	-	-	
26-05-2010	Escorridos	10:55		22,8	56,5	5,75 (21,6°C)	5,53 (21,5°C)	157,9	289	
28-05-2010	Mergulhados	11:00	10:55	21,6	59,0	5,34 (23,3°C)	5,20 (23,6°C)	2,2	1,3	2º
31-05-2010	Escorridos	9:30		22,5	71,2	5,67 (21,9°C)	5,61 (22,0°C)	47,6	38,4	
01-06-2010	Mergulhados	10:10		22,9	69,6	-	-	-	-	
02-06-2010	Escorridos	10:25		-	-	6,01 (22,5°C)	5,79 (22,6°C)	59,6	41,9	
03-06-2010	Mergulhados	11:20		24,6	64,9	-	-	-	-	
04-06-2010	Escorridos	11:25		22,2	60,7	5,84 (21,8°C)	5,72 (22,1°C)	68,6	43,3	



Tabela C – 30. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º15.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [µS/cm]		Ciclo
		ALC#15	ALV#15			ALC#15	ALV#15	ALC#15	ALV#15	
21-05-2010	Mergulhados	14:35	14:25	26,5	44,7	5,66 (26,8°C)	5,75 (27,4°C)	1,8	6,5	1º
24-05-2010	Escorridos	14:50		24,5	52,0	5,04 (22,7°C)	3,79 (22,9°C)	82,7	397	
25-05-2010	Mergulhados	14:40		23,3	55,4	-	-	-	-	
26-05-2010	Escorridos	14:45		23,3	51,6	5,95 (21,6°C)	4,73 (21,6°C)	107,8	417	
27-05-2010	Mergulhados	14:50		22,3	56,7	-	-	-	-	
28-05-2010	Escorridos	14:30		21,6	56,7	5,99 (20,9°C)	5,75 (20,9°C)	119,8	382	
31-05-2010	Mergulhados	16:05		23,5	70,5	5,38 (23,8°C)	5,60 (24,0°C)	1,6	2,9	2º
01-06-2010	Escorridos	14:45		24,0	69,2	5,63 (22,9°C)	5,86 (22,6°C)	24,5	41,8	
02-06-2010	Mergulhados	14:55		26,2	59,1	-	-	-	-	
03-06-2010	Escorridos	14:45		25,1	66,6	5,68 (23,8°C)	5,75 (23,7°C)	39,5	52,8	
04-06-2010	Mergulhados	14:50		22,8	66,7	-	-	-	-	
07-06-2010	Escorridos	14:20		22,7	55,2	5,95 (21,8°C)	5,63 (21,7°C)	71,8	68,6	

Tabela C – 31. Dados relativos à monitorização do ensaio de lixiviação n.º16.

Dia	Feixes	Hora		T [°C]	HR [%]	pH		Condutividade [µS/cm]		Ciclo
		ALC#16	ALV#16			ALC#16	ALV#16	ALC#16	ALV#16	
21-05-2010	Mergulhados	14:55	14:50	26,5	44,7	5,73 (25,9°C)	5,54 (25,6°C)	2,8	2,3	1º
24-05-2010	Escorridos	14:50		24,5	52,0	4,45 (22,8°C)	3,71 (22,6°C)	116,4	443	
25-05-2010	Mergulhados	14:40		23,3	55,4	-	-	-	-	
26-05-2010	Escorridos	14:45		23,3	51,6	5,25 (21,9°C)	5,12 (21,5°C)	154,8	467	
27-05-2010	Mergulhados	14:50		22,3	56,7	-	-	-	-	
28-05-2010	Escorridos	14:30		21,6	56,7	5,70 (20,7°C)	6,03 (20,9°C)	162,0	423	
31-05-2010	Mergulhados	16:00	15:55	23,5	70,5	5,47 (26,8°C)	5,44 (26,0°C)	2,5	1,9	2º
01-06-2010	Escorridos	14:45		24,0	69,2	5,68 (22,5°C)	5,86 (22,7°C)	27,1	39,0	
02-06-2010	Mergulhados	14:55		26,2	59,1	-	-	-	-	
03-06-2010	Escorridos	14:45		25,1	66,6	5,64 (23,6°C)	5,72 (23,7°C)	42,2	49,6	
04-06-2010	Mergulhados	14:50		22,8	66,7	-	-	-	-	
07-06-2010	Escorridos	14:20		22,7	55,2	5,83 (21,3°C)	5,80 (21,4°C)	73,0	62,7	
09-06-2010	Mergulhados	11:25	11:15	19,5	66,3	5,83 (22,2°C)	6,11 (22,4°C)	1,6	2,8	3º
10-06-2010	Escorridos	11:35		20,9	62,5	5,63 (20,4°C)	5,68 (20,3°C)	14,0	18,1	
11-06-2010	Mergulhados	14:05		21,1	63,8	-	-	-	-	
14-06-2010	Escorridos	14:20		22,3	57,5	5,76 (20,8°C)	5,66 (20,7°C)	29,4	27,7	
15-06-2010	Mergulhados	14:15		21,9	56,8	-	-	-	-	
16-06-2010	Escorridos	14:10		21,9	58,7	5,88 (20,5°C)	5,82 (20,1°C)	36,3	28,0	

Tabela C – 32. Valores de condutividade para as amostras compostas de água de lixiviação.

<i>Amostras</i>	<i>1º Ciclo</i>		<i>2º Ciclo</i>	
	<i>Castanhos</i>	<i>Verdes</i>	<i>Castanhos</i>	<i>Verdes</i>
<i>AL#1</i>	69,5	454	40,0	57,0
<i>AL#2</i>	77,6	445	47,8	52,7
<i>AL#3</i>	93,8	323	44,7	47,6
<i>AL#4</i>	70,8	270	61,6	58,9
<i>AL#5</i>	128,0	266	62,5	32,7
<i>AL#6</i>	139,4	358	68,6	51,2
<i>AL#7</i>	97,1	459	54,0	50,0
<i>AL#8</i>	114,7	366	61,2	42,3
<i>AL#9</i>	142,3	420	61,9	63,8
<i>AL#10</i>	129,6	398	59,8	59,6
<i>AL#11</i>	98,8	398	50,4	40,6
<i>AL#12</i>	156,7	508	66,3	51,5
<i>AL#13</i>	113,0	395	62,2	59,3
<i>AL#14</i>	137,4	262	66,6	42,5
<i>AL#15</i>	113,0	378	64,9	63,7
<i>AL#16</i>	152,0	426	64,8	58,3
<b><i>Média</i></b>	115	383	59	52
<b><i>Compostas</i></b>	112,5	378	57,8	52,0

## 8. Ensaio de Combustão da biomassa



Figura C – 4. Fase de combustão do carbonizado para uma amostra da fracção de verdes.

## 9. Emissões de Amónia e Cloretos

Tabela C – 33. Valores relativos à recta de calibração do rotâmetro 1.

Rotâmetro 1 $\text{cm}^3/\text{min}$	CGH $\text{L}/\text{min}$
300	0,165
400	0,213
600	0,323
800	0,429
1000	0,556
1200	0,714

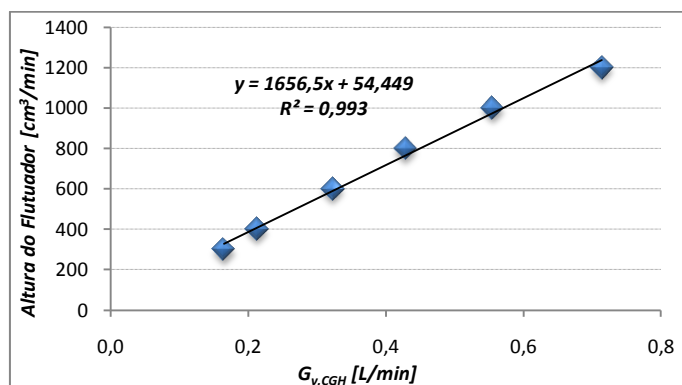


Figura C – 5. Recta de calibração obtida para o rotâmetro 1.

Tabela C – 34. Valores relativos à recta de calibração do rotâmetro 2.

Rotâmetro 2 $\text{cm}^3/\text{min}$	CGH $\text{L}/\text{min}$
200	0,250
400	0,429
800	0,811
1200	1,250
1600	1,714
2000	2,023

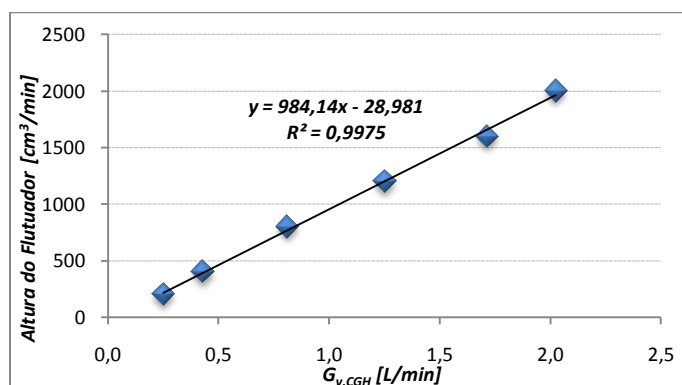


Figura C – 6. Recta de calibração obtida para o rotâmetro 2.

Tabela C – 35. Valores da recta de calibração para a determinação da concentração de Cloretos.

Padrão	$C_{\text{Teórica}} [\text{mg Cl}^-/\text{L}]$	$\text{Log}_{10}(C_{\text{Teórica}})$	Potencial [mV]
1	1	0	278
2	10	1	233
3	100	2	177,9
4	1000	3	121,6

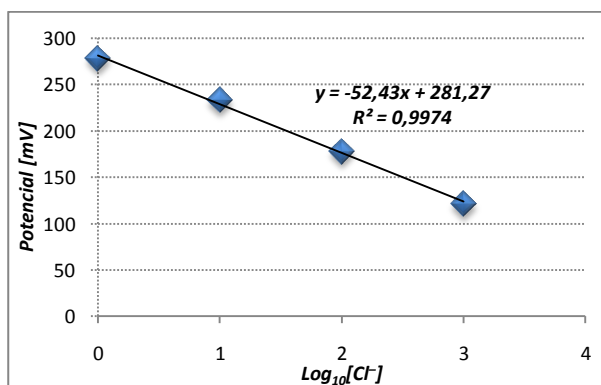


Figura C – 7. Recta de calibração para a determinação das concentrações de Cloretos no efluente gasoso.

Tabela C – 36. Valores da recta de calibração para a determinação da concentração de Amónia.

Padrão	$C_{Teórica} [mg NH_3/L]$	$Log_{10}(C_{Teórica})$	Potencial [mV]
1	1	0	-54,1
2	10	1	-112,9
3	100	2	-172,5

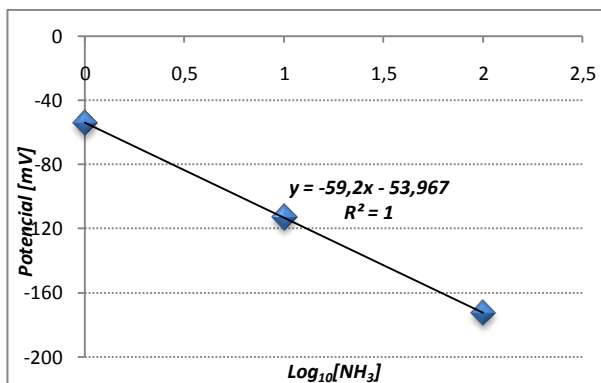


Figura C – 8. Recta de calibração para a determinação das concentrações de Amónia no efluente gasoso.

Tabela C – 37. Dados relativos à determinação da concentração de Cloretos nas soluções dos borbulhadores.

Ensaio	Amostras	Potencial [mV]	$V_{Leitura} [mL]$	$Log_{10} [Cl^-]$	$C_{Cl_{Leitura}} [mg Cl^-/L]$	$V_{amostra} [mL]$ Inicial Final	$m_{Cl} [mg Cl^-]$
21-07-2010	Branco	230	20,0	0,978	9,50	- -	-
	NaOH(2)	227		1,035	10,84	50,0 50,0	0,5421
	NaOH(3)	253		0,539	3,46	50,0 50,0	0,1730
28-07-2010	Branco	231		0,959	9,09	- -	-
	NaOH(2)	224		1,092	12,37	50,0 60,0	0,7421
	NaOH(3)	243		0,730	5,37	50,0 65,0	0,3490
16-09-2010	Branco	230		0,978	9,50	- -	-
	NaOH(2)	185,9		1,819	65,92	50,0 83,0	5,4711
	NaOH(3)	195,6		1,634	43,05	50,0 78,0	3,3580
21-09-2010	Branco	230		0,978	9,50	- -	-
	NaOH(2)	202		1,512	32,50	50,0 71,0	2,3077
	NaOH(3)	228		1,016	10,38	50,0 74,0	0,7678

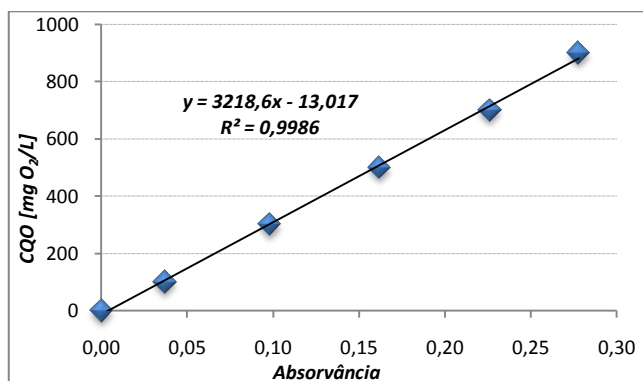
Tabela C – 38. Dados relativos à determinação da concentração de Amónia nas soluções dos borbulhadores.

Ensaio	Amostras	Potencial [mV]	$V_{Leitura} [mL]$	$Log_{10} [NH_3]$	$C_{Amónia_{Leitura}} [mg N-NH_3/L]$	$V_{amostra} [mL]$ Inicial Final	$m_{Amónia} [mg N-NH_3]$
21-07-2010	Branco	5,7	25,0	-1,008	0,10	- -	-
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	-72,2		0,308	2,03	50,0 50,0	0,1016
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3)	-41,6		-0,209	0,62	50,0 50,0	0,0309
28-07-2010	Branco	49,4		-1,746	0,02	- -	-
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	-67,5		0,229	1,69	50,0 65,0	0,1100
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3)	-34,1		-0,336	0,46	50,0 65,0	0,0300
16-09-2010	Branco	57,4		-1,881	0,01	- -	-
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	-97,3		0,732	5,39	50,0 83,0	0,4478
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3)	-42,2		-0,199	0,63	50,0 83,0	0,0525
21-09-2010	Branco	61,4		-1,949	0,01	- -	-
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	-72,7		0,316	2,07	50,0 76,5	0,1585
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3)	-24,3		-0,501	0,32	50,0 85,0	0,0268

# 10. Análises químicas às amostras de água de lixiviação e amostras solúveis de biomassa

**Tabela C – 39. Valores da recta de calibração para a determinação da concentração de CQO.**

Padrão	$C_{Teórica} [mg O_2/L]$	Abs	Abs corrigida
1	0	0,005	0,000
2	100	0,042	0,037
3	300	0,103	0,098
4	500	0,167	0,162
5	700	0,231	0,226
6	900	0,283	0,278



**Figura C – 9. Recta de calibração para a determinação das concentrações de CQO nas amostras.**

**Tabela C – 40. Dados relativos à determinação das concentrações de CQO para as amostras de água de lixiviação.**

Amostras	Abs	Abs corrigida	FD [X]	$C_{CQO\_Leitura} [mg O_2/L]$	$V_{amostra} [mL]$	$V_{Lixiviado} [L]$	Média das massas [kg bs]	$C_{CQO} [mg O_2/kg biomassa bs]$	$C'_{CQO} [\% biomassa bs]$
ALC1	0,053	0,048	1	141,5	5,0	25,0	0,895	3951	0,40
ALC2	0,047	0,042	1	122,2				3411	0,34
ALV1	0,282	0,277	1	878,5			0,634	34626	3,46
ALV2	0,075	0,070	1	212,3				8367	0,84

**Tabela C – 41. Dados relativos à determinação das concentrações de CQO para as amostras dos solúveis de biomassa.**

Amostras	Abs	Abs corrigida	FD [X]	$C_{CQO\_Leitura} [mg O_2/L]$	$V_{amostra} [mL]$	$V_{extraído} [mL]$	$m_{amostra} [g]$	$C_{CQO} [mg O_2/kg biomassa bs]$	$C'_{CQO} [\% biomassa bs]$
BOC	0,100	0,095	5	1463,8	1,0	50,0	1,004	72896	7,29
BLC	0,087	0,082	5	1254,5			1,004	62477	6,25
BOV	0,193	0,188	5	2960,4			1,002	147725	14,77
BLV	0,126	0,121	5	1882,2			1,003	93827	9,38

Tabela C – 42. Valores da recta de calibração para a determinação da concentração de Cloretos.

Padrão	$C_{Teórica}$ [mg Cl <sup>-</sup> /L]	$\log_{10}(C_{Teórica})$	Potencial [mV]
1	1	0	281
2	10	1	233
3	100	2	177,8
4	1000	3	120,6

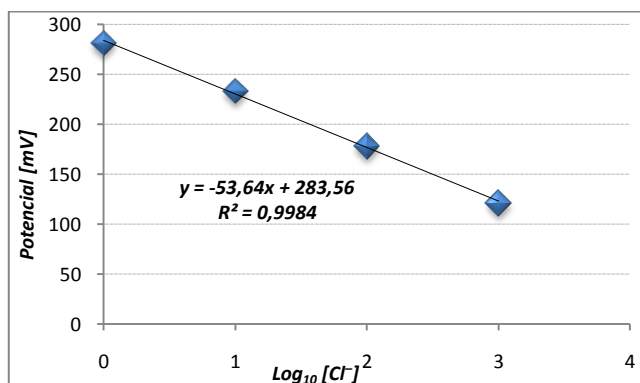


Figura C – 10. Recta de calibração para a determinação das concentrações de Cloretos nas amostras.

Tabela C – 43. Dados relativos à determinação das concentrações de Cloretos para as amostras de água de lixiviação.

Amostras	Potencial [mV]	$\log_{10} [Cl^-]$	$C_{Cl\_Leitura}$ [mg Cl <sup>-</sup> /L]	$V_{amostra}$ [mL]	$V_{Lixiviado}$ [L]	Média das massas [kg bs]	$C_{Cl}$ [mg Cl <sup>-</sup> /kg biomassa bs]	$C'_{Cl}$ [% biomassa bs]
ALC1	208	1,409	25,62	20,0	25,0	0,895	715,5	0,072
ALC2	230	0,999	9,97				278,3	0,028
ALV1	194,5	1,660	45,74			0,634	1802,9	0,180
ALV2	247	0,682	4,80				189,3	0,019

Tabela C – 44. Dados relativos à determinação das concentrações de Cloretos para as amostras dos solúveis de biomassa.

Amostras	Potencial [mV]	$\log_{10} [Cl^-]$	$C_{Cl\_Leitura}$ [mg Cl <sup>-</sup> /L]	$V_{amostra}$ [mL]	$V_{extraído}$ [mL]	$m_{amostra}$ [g]	$C_{Cl}$ [mg Cl <sup>-</sup> /kg biomassa bs]	$C'_{Cl}$ [% biomassa bs]
BOC	202	1,521	33,15	20,0	50,0	1,004	1651,0	0,165
BLC	231	0,980	9,55			1,004	475,4	0,048
BOV	184,7	1,843	69,67			1,002	3476,4	0,348
BLV	233	0,943	8,76			1,003	436,8	0,044

Tabela C – 45. Valores da recta de calibração referente aos padrões digeridos para a determinação da concentração de Azoto orgânico.

$C_{Teórica}$ [mg $N_{org}/L$ ]	Potencial [mV]	Volume destilado [mL]	$V_{amostra}$ [mL]	$C_{conhecida}$ [mg $N_{org}/L$ ]	$Log_{10}(C_{conhecida})$
1	1,0	132,7		0,188	-0,725
10	-53,0	134,5	25,0	1,859	0,269
100	-110,8	136,5		18,315	1,263

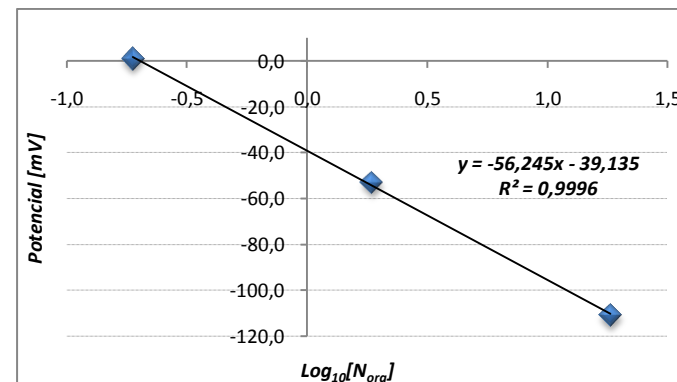


Figura C – 11. Recta de calibração para a determinação das concentrações de Azoto orgânico nas amostras.

Tabela C – 46. Dados relativos à determinação das concentrações de Azoto orgânico para as amostras de água de lixiviação.

Amostras	Potencial [mV]	$Log_{10} [N_{org}]$	Digestão e Destilação				Lixiviação				
			$C_{Norg\_Leitura}$ [mg $N_{org}/L$ ]	$V_{amostra}$ [mL]	$V_{destilado}$ [mL]	$FD [X]$	$C_{Norg\_amostra}$ [mg $N_{org}/L$ ]	$V_{Lixiviado}$ [L]	Média das massas [kg bs]	$C_{Norg}$ [mg $N_{org}/kg$ biomassa bs]	$C'_{Norg}$ [% biomassa bs]
ALC1	-19,5	-0,349	0,448	25,0	124,8	4,99	2,23	25,0	0,895	62,4	0,0062
ALC2	1,2	-0,717	0,192		128,0	5,12	0,98			27,4	0,0027
ALV1	-72,0	0,584	3,840		129,8	5,19	19,94		0,634	785,8	0,0786
ALV2	-43,3	0,074	1,186		120,0	4,80	5,69			224,4	0,0224

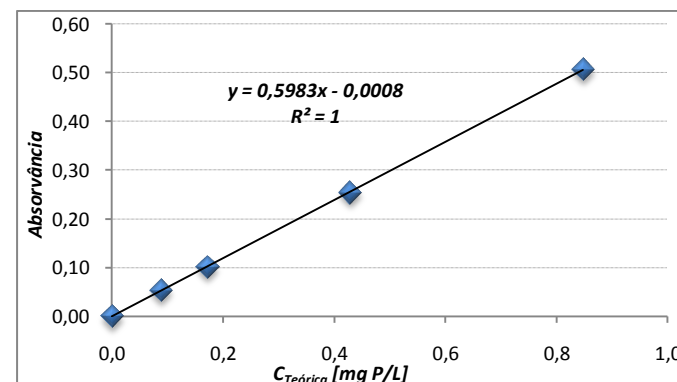
Tabela C – 47. Dados relativos à determinação das concentrações de Azoto orgânico para as amostras dos solúveis de biomassa.

Amostras	Potencial [mV]	$Log_{10} [N_{org}]$	Digestão e Destilação				Extração				
			$C_{Norg\_Leitura}$ [mg $N_{org}/L$ ]	$V_{amostra}$ [mL]	$V_{destilado}$ [mL]	$FD [X]$	$C_{Norg\_amostra}$ [mg $N_{org}/L$ ]	$V_{extraído}$ [mL]	$m_{amostra}$ [g]	$C_{Norg}$ [mg $N_{org}/kg$ biomassa bs]	$C'_{Norg}$ [% biomassa bs]
BOC	-57,6	0,328	2,130	25,0	122,2	4,89	10,41	100	2,006	518,9	0,052
BLC	-56,6	0,311	2,044		121,8	4,87	9,96		2,001	497,7	0,050
BOV	-92,9	0,956	9,035		124,0	4,96	44,81		2,002	2238,4	0,224
BLV	-72,3	0,590	3,887		124,4	4,98	19,34		2,001	966,7	0,097



**Tabela C – 48. Valores da recta de calibração referentes aos padrões digeridos para a determinação da concentração de Fósforo Total.**

$C_{Teórica} [mg P/L]$	$V_{NaOH} [mL]$	$V_{Leitura} [mL]$	$C_{corrigida} [mg P/L]$	$Abs$	$Abs corrigida$
0,0	3,6	28,6	0,000	0,011	0,000
0,1	3,2	28,2	0,089	0,064	0,053
0,2	4,1	29,1	0,172	0,112	0,101
0,5	4,2	29,2	0,428	0,265	0,254
1,0	4,5	29,5	0,847	0,518	0,507



**Figura C – 12. Recta de calibração para a determinação das concentrações de Fósforo Total nas amostras.**

**Tabela C – 49. Dados relativos à determinação das concentrações de Fósforo Total para as amostras de água de lixiviação.**

	Colorimetria			Digestão e Neutralização						Lixiviação		
Amostras	Abs	FD [X]	C <sub>P_Leitura</sub> [mg P/L]	V <sub>amostra</sub> [mL]		V <sub>NaOH</sub> [mL]	V <sub>Leitura</sub> [mL]	C <sub>P_amostra</sub> [mg P/L]	V <sub>Lixiviado</sub> [L]	Média das massas [kg bs]	C <sub>P_Total</sub> solúvel [mg P/kg biomassa bs]	C <sub>P_Total</sub> solúvel [% biomassa bs]
ALC1	0,017	1	0,030	30,0	25,0	7,5	36,5	0,036	25,0	0,895	1,01	0,000101
ALC2	0,016	1	0,028			7,8	36,8	0,034			0,96	0,000096
ALV1	0,432	1	0,723			8,0	37,0	0,892		35,16	0,003516	
ALV2	0,088	1	0,148			7,9	36,9	0,183		7,19	0,000719	

**Tabela C – 50. Dados relativos à determinação das concentrações de Fósforo Total para as amostras dos solúveis de biomassa.**

Amostras	Colorimetria			Digestão e Neutralização					Extração			
	Abs	FD [X]	C <sub>P_Leitura</sub> [mg P/L]	V <sub>amostra</sub> [mL]		V <sub>NaOH</sub> [mL]	V <sub>Leitura</sub> [mL]	C <sub>P_amostra</sub> [mg P/L]	V <sub>extraído</sub> [mL]	m <sub>amostra</sub> [g]	C <sub>P_Total solúvel</sub> [mg P/kg biomassa bs]	C' <sub>P_Total solúvel</sub> [% biomassa bs]
				Inicial	Final							
BOC	0,115	2,5	0,484	50,0	100,0	0,4	29,4	1,138	100	2,006	56,7	0,0057
BLC	0,076	2,5	0,321			0,9	29,9	0,768		2,001	38,4	0,0038
BOV	0,196	5	1,645			0,8	29,8	3,921		2,002	195,8	0,0196
BLV	0,127	2,5	0,534			0,9	29,9	1,277		2,001	63,8	0,0064

Tabela C – 51. Valores da recta de calibração para a determinação da concentração de Potássio.

<i>Padrão</i>	<i>C<sub>Teórica</sub> [mg K/L]</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Intensidade corrigida</i>
1	0,0	1477	0
2	2,0	12683	11206
3	4,0	19710	18233
4	6,0	23351	21874
5	8,0	29113	27636
6	10,0	32181	30704

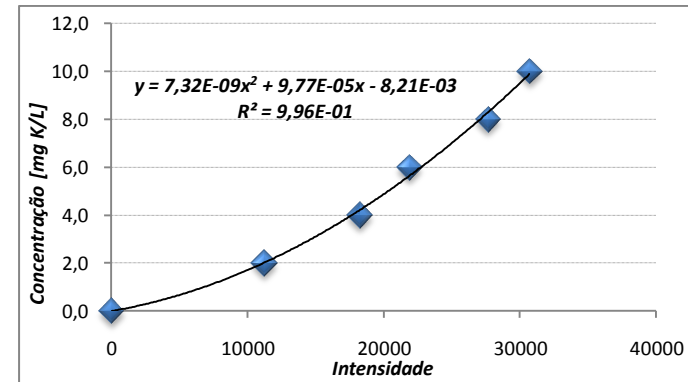


Figura C – 13. Recta de calibração para a determinação das concentrações de Potássio nas amostras.

Tabela C – 52. Dados relativos à determinação das concentrações de Potássio para as amostras de água de lixiviação.

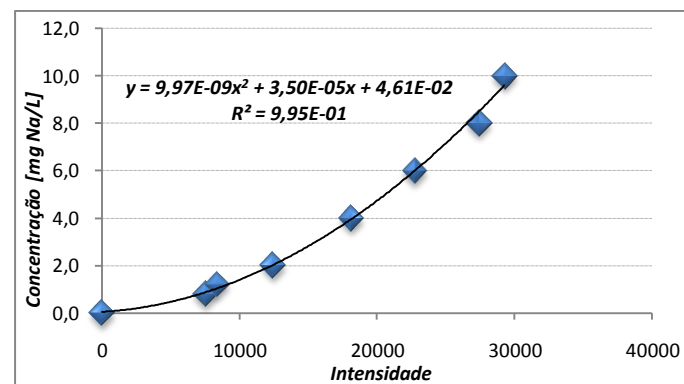
	Colorimetria				Digestão			Lixiviação			
<i>Amostras</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Intensidade corrigida</i>	<i>FD [X]</i>	<i>C<sub>K_Leitura</sub> [mg K/L]</i>	<i>V<sub>amostra</sub> [mL]</i>		<i>C<sub>K_amostra</sub> [mg K/L]</i>	<i>V<sub>Lixiviado</sub> [L]</i>	<i>Média das massas [kg bs]</i>	<i>C<sub>K</sub> [mg K/kg biomassa bs]</i>	<i>C'<sub>K</sub> [% biomassa bs]</i>
<i>ALC1</i>	18344	17106	1	4,246	30,0	100,0	14,15	25,0	0,895	395,2	0,040
<i>ALC2</i>	16297	15059	1	3,527	50,0		7,05			197,0	0,020
<i>ALV1</i>	13692	12454	10	27,011	50,0		54,02		0,634	2129,2	0,213
<i>ALV2</i>	12825	11587	1	2,448	30,0		8,16			321,6	0,032

Tabela C – 53. Dados relativos à determinação das concentrações de Potássio para as amostras dos solúveis de biomassa.

	Colorimetria				Digestão				Extração		
<i>Amostras</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Intensidade corrigida</i>	<i>FD [X]</i>	<i>C<sub>K_Leitura</sub> [mg K/L]</i>	<i>V<sub>amostra</sub> [mL]</i>		<i>C<sub>K_amostra</sub> [mg K/L]</i>	<i>V<sub>extraído</sub> [mL]</i>	<i>m<sub>amostra</sub> [g]</i>	<i>C<sub>K</sub> [mg K/kg biomassa bs]</i>	<i>C' <sub>K</sub> [% biomassa bs]</i>
<i>BOC</i>	29730	28492	1	9,363	50,0	100,0	18,73	100	2,006	933,5	0,093
<i>BLC</i>	20377	19139	1	5,020			10,04		2,001	501,8	0,050
<i>BOV</i>	16641	15403	10	36,437			72,87		2,002	3640,0	0,364
<i>BLV</i>	16069	14831	1	3,451			6,90		2,001	344,9	0,034

**Tabela C – 54. Valores da recta de calibração para a determinação da concentração de Sódio.**

<i>Padrão</i>	<i>C<sub>Teórica</sub> [mg Na/L]</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Intensidade corrigida</i>
1	0,0	3001	0
2	0,8	10513	7512
3	1,2	11330	8329
4	2,0	15434	12433
5	4,0	21109	18108
6	6,0	25728	22727
7	8,0	30405	27404
8	10,0	32247	29246



**Figura C – 14. Recta de calibração para a determinação das concentrações de Sódio nas amostras.**

**Tabela C – 55. Dados relativos à determinação das concentrações de Sódio para as amostras de água de lixiviação.**

<i>Amostras</i>	<i>Colorimetria</i>			<i>Digestão</i>			<i>Lixiviação</i>			
	<i>Intensidade</i>	<i>Intensidade corrigida</i>	<i>FD [X]</i>	<i>C<sub>Na_Leitura</sub> [mg Na/L]</i>	<i>V<sub>amostra</sub> [mL]</i> <i>Inicial Final</i>	<i>C<sub>Na_amostra</sub> [mg Na/L]</i>	<i>V<sub>Lixiviado</sub> [L]</i>	<i>Média das massas [kg bs]</i>	<i>C<sub>Na</sub> [mg Na/kg biomassa bs]</i>	<i>C'<sub>Na</sub> [% biomassa bs]</i>
ALC1	19924	15123	1	4,701	30,0	15,67	25,0	0,895	437,6	0,044
ALC2	19575	14774	1	4,552	50,0	9,10			254,2	0,025
ALV1	23388	18587	2	12,637	50,0	25,27		0,634	996,1	0,100
ALV2	10500	5699	1	1,513	30,0	5,04			198,8	0,020

**Tabela C – 56. Dados relativos à determinação das concentrações de Sódio para as amostras dos solúveis de biomassa.**

<i>Amostras</i>	<i>Colorimetria</i>			<i>Digestão</i>			<i>Extracção</i>			
	<i>Intensidade</i>	<i>Intensidade corrigida</i>	<i>FD [X]</i>	<i>C<sub>Na_Leitura</sub> [mg Na/L]</i>	<i>V<sub>amostra</sub> [mL]</i> <i>Inicial Final</i>	<i>C<sub>Na_amostra</sub> [mg Na/L]</i>	<i>V<sub>extraído</sub> [mL]</i>	<i>m<sub>amostra</sub> [g]</i>	<i>C<sub>Na</sub> [mg Na/kg biomassa bs]</i>	<i>C'<sub>Na</sub> [% biomassa bs]</i>
BOC	31067	26266	1	10,756	50,0 100,0	21,51	100	2,006	1072,4	0,107
BLC	20646	15845	1	5,019		10,04		2,001	501,6	0,050
BOV	27734	22933	2	17,371		34,74		2,002	1735,4	0,174
BLV	14061	9260	1	2,510		5,02		2,001	250,8	0,025

Tabela C – 57. Valores da recta de calibração para a determinação da concentração de Cálcio.

<i>Padrão</i>	<i>C<sub>Teórica</sub> [mg Ca/L]</i>	<i>Absorvância</i>	<i>Absorvância corrigida</i>
1	0,0	0,016	0,000
2	0,5	0,079	0,063
3	2,0	0,288	0,272
4	4,0	0,548	0,532
5	6,0	0,787	0,771
6	8,0	1,024	1,008
7	10,0	1,194	1,178

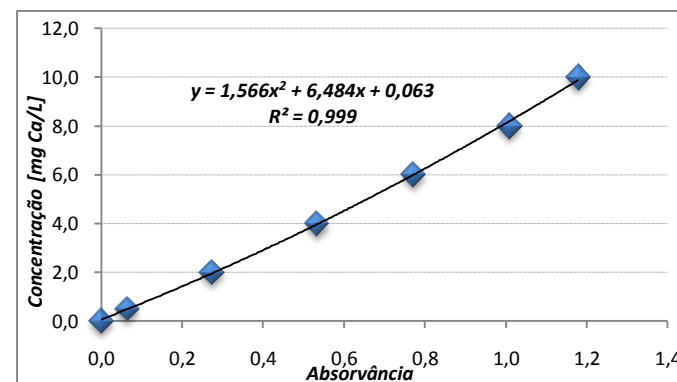


Figura C – 15. Recta de calibração para a determinação das concentrações de Cálcio nas amostras.

Tabela C – 58. Dados relativos à determinação das concentrações de Cálcio para as amostras de água de lixiviação.

Amostras	Absorvância	Colorimetria			Digestão			V <sub>Lixiviado</sub> [L]	Lixiviação		
		Absorvância corrigida	FD [X]	C <sub>Ca_Leitura</sub> [mg Ca/L]	V <sub>amostra</sub> [mL] Inicial	Final	C <sub>Ca_amostra</sub> [mg Ca/L]		Média das massas [kg bs]	C <sub>Ca</sub> [mg Ca/kg biomassa bs]	C' <sub>Ca</sub> [% biomassa bs]
ALC1	0,026	0,011	1	0,233	30,0		0,78	25,0	0,895	21,69	0,0022
ALC2	0,026	0,011	1	0,233	50,0	100,0	0,47			13,01	0,0013
ALV1	0,105	0,090	1	0,761	50,0		1,52		0,634	60,02	0,0060
ALV2	0,031	0,016	1	0,266	30,0		0,89			34,93	0,0035

Tabela C – 59. Dados relativos à determinação das concentrações de Cálcio para as amostras dos solúveis de biomassa.

	Colorimetria				Digestão				Extração		
Amostras	Absorvância	Absorvância corrigida	FD [X]	C <sub>Ca_Leitura</sub> [mg Ca/L]	V <sub>amostra</sub> [mL]		C <sub>Ca_amostra</sub> [mg Ca/L]	V <sub>extraído</sub> [mL]	m <sub>amostra</sub> [g]	C <sub>Ca</sub> [mg Ca/kg biomassa bs]	C' <sub>Ca</sub> [% biomassa bs]
					Inicial	Final					
BOC	0,072	0,057	1	0,538			1,08		2,006	53,7	0,0054
BLC	0,079	0,064	1	0,585	50,0	100,0	1,17	100	2,001	58,5	0,0059
BOV	0,188	0,173	1	1,338			2,68		2,002	133,6	0,0134
BLV	0,154	0,139	1	1,099			2,20		2,001	109,9	0,0110

Tabela C – 60. Valores da recta de calibração para a determinação da concentração de Magnésio.

<i>Padrão</i>	<i>C<sub>Teórica</sub> [mg Mg/L]</i>	<i>Absorvância</i>	<i>Absorvância corrigida</i>
1	0,0	0,021	0,000
2	0,05	0,342	0,321
3	0,2	0,627	0,606
4	0,4	1,169	1,148
5	0,6	1,624	1,603
6	0,8	1,848	1,827
7	1,0	1,989	1,968

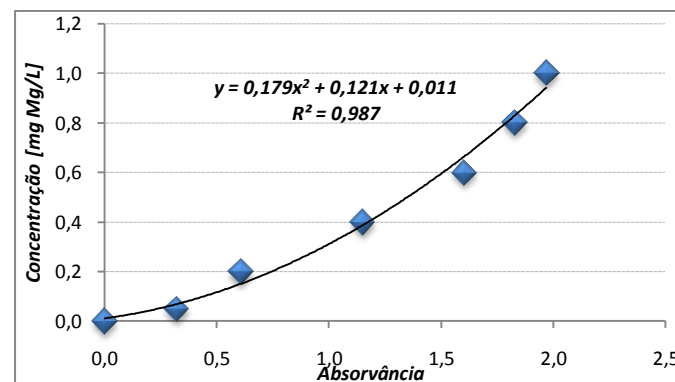


Figura C – 16. Recta de calibração para a determinação das concentrações de Magnésio nas amostras.

Tabela C – 61. Dados relativos à determinação das concentrações de Magnésio para as amostras de água de lixiviação.

<i>Amostras</i>	<i>Colorimetria</i>			<i>Digestão</i>			<i>Lixiviação</i>			
	<i>Absorvância</i>	<i>Absorvância corrigida</i>	<i>FD [X]</i>	<i>C<sub>Mg_Leitura</sub> [mg Mg/L]</i>	<i>V<sub>amostra</sub> [mL]</i>		<i>C<sub>Mg_amostra</sub> [mg Mg/L]</i>	<i>V<sub>Lixiviado</sub> [L]</i>	<i>Média das massas [kg bs]</i>	<i>C'<sub>Mg</sub> [% biomassa bs]</i>
<i>ALC1</i>	0,643	0,617	1	0,163	30,0		0,54		0,895	0,0015
<i>ALC2</i>	0,496	0,47	1	0,115	50,0	100,0	0,23			0,0006
<i>ALV1</i>	1,434	1,408	5	2,761	50,0		5,52	25,0	217,63	0,0218
<i>ALV2</i>	0,524	0,498	1	0,124	30,0		0,41		16,24	0,0016

Tabela C – 62. Dados relativos à determinação das concentrações de Magnésio para as amostras dos solúveis de biomassa.

<i>Amostras</i>	<i>Colorimetria</i>			<i>Digestão</i>			<i>Extração</i>			
	<i>Absorvância</i>	<i>Absorvância corrigida</i>	<i>FD [X]</i>	<i>C<sub>Mg_Leitura</sub> [mg Mg/L]</i>	<i>V<sub>amostra</sub> [mL]</i>		<i>C<sub>Mg_amostra</sub> [mg Mg/L]</i>	<i>V<sub>extraído</sub> [mL]</i>	<i>m<sub>amostra</sub> [g]</i>	<i>C'<sub>Mg</sub> [% biomassa bs]</i>
<i>BOC</i>	0,822	0,796	5	1,157			2,31		2,006	0,012
<i>BLC</i>	1,043	1,017	5	1,659			3,32		2,001	0,017
<i>BOV</i>	1,867	1,841	5	4,301	50,0	100,0	8,60	100	2,002	0,043
<i>BLV</i>	1,388	1,362	5	2,617			5,23		2,001	0,026

## 11. Controlo da qualidade analítica dos dados

Tabela C – 63. Valores da recta de calibração referente aos padrões directos para a determinação da concentração de Azoto orgânico.

$C_{Teórica} [mg N_{org}/L]$	$Log_{10}(C_{Teórica})$	Potencial [mV]
1	0	-39,1
10	1	-97,3
100	2	-156,7

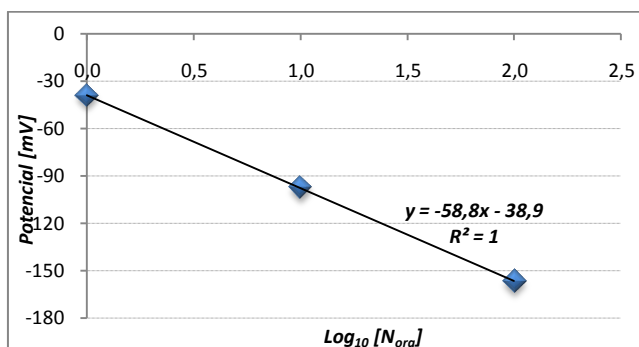


Figura C – 17. Recta de calibração referente aos padrões directos para o controlo da qualidade analítica dos dados.

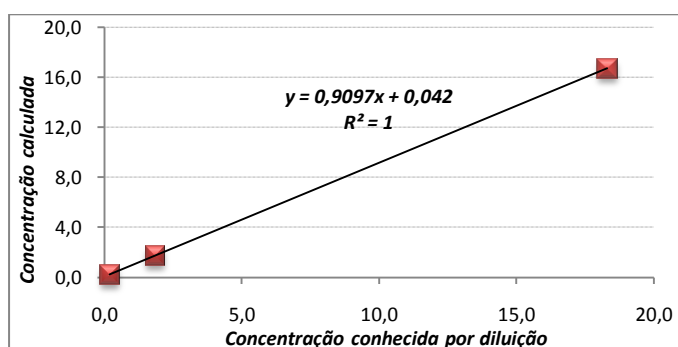


Figura C – 18. Representação gráfica relativa ao controlo da qualidade analítica dos dados.

Tabela C – 64. Valores da recta de calibração referentes aos padrões directos para a determinação da concentração de Fósforo Total.

Padrão	$C_{Teórica} [mg P/L]$	Abs
1	0,0	0,000
2	0,1	0,062
3	0,2	0,123
4	0,5	0,307
5	1,0	0,581

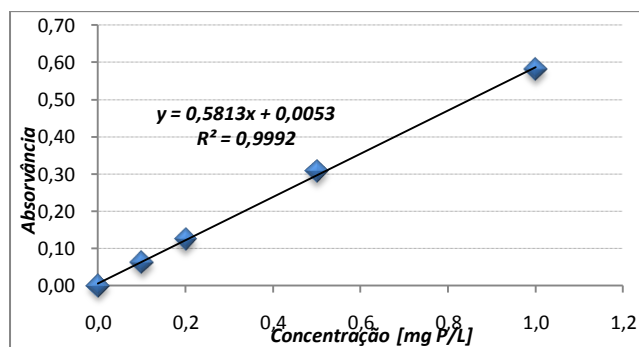


Figura C – 19. Recta de calibração referente aos padrões directos para o controlo da qualidade analítica dos dados.

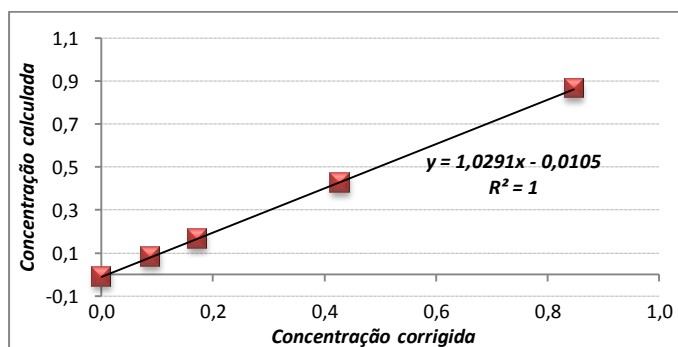


Figura C – 20. Representação gráfica relativa ao controlo da qualidade analítica dos dados.

## 12. Análises químicas às amostras de cinzas da grelha

**Tabela C – 65. Dados relativos à determinação do teor de inqueimados para a amostra de cinza da fracção de castanhos original (COC).**

<b>Fracção/Amostra</b>		<b><math>m_{\text{cadinho}}</math> (<math>m_1</math>) [g]</b>	<b><math>m_{\text{cadinho + amostra}}</math> (<math>m_2</math>) [g bs]</b>	<b><math>m_{\text{cadinho + cinzas}}</math> (<math>m_3</math>) [g]</b>	<b>[kg inqueimado/kg cinza bs]</b>		<b><math>U_d</math> [% bs]</b>
0 - 0,5	#1	10,7290	11,7287	11,6642	0,065		
	#2	9,8274	10,8284	10,7615	0,067	0,065	6,53
	#3	10,1399	11,1419	11,0771	0,065		
0,5 - 1,0	#1	10,4624	11,4624	11,3999	0,063		
	#2	9,1314	10,1306	10,0645	0,066	0,066	6,58
	#3	10,2635	11,2632	11,1945	0,069		
1,0 - 2,0	#1	11,3615	12,3658	12,1061	0,259		
	#2	10,4404	11,4388	11,2012	0,238	0,248	24,83
	#3	9,1453	-	-	-		
2,0 - 4,0	#1	10,3708	11,3697	10,4939	0,877		
	#2	9,2529	10,2522	9,3497	0,903	0,890	88,99
	#3	9,9506	-	-	-		
> 4,0	#1	12,3011	13,3030	12,3377	0,963		
	#2	9,8163	10,8181	9,8581	0,958	0,961	96,09
	#3	9,5873	10,5874	9,6264	0,961		

**Tabela C – 66. Dados relativos à determinação do teor de inqueimados para a amostra de cinza da fracção de castanhos lixiviada (CLC).**

<b>Fracção/Amostra</b>		<b><math>m_{\text{cadinho}}</math> (<math>m_1</math>) [g]</b>	<b><math>m_{\text{cadinho + amostra}}</math> (<math>m_2</math>) [g bs]</b>	<b><math>m_{\text{cadinho + cinzas}}</math> (<math>m_3</math>) [g]</b>	<b>[kg inqueimado/kg cinza bs]</b>		<b><math>U_d</math> [% bs]</b>
0 - 0,5	#1	10,7290	11,7291	11,6525	0,077		
	#2	9,8274	10,8273	10,7469	0,080	0,076	7,58
	#3	10,1399	11,1400	11,0696	0,070		
0,5 - 1,0	#1	10,4624	11,4624	11,3059	0,157		
	#2	9,1314	10,1315	9,9879	0,144	0,146	14,62
	#3	10,2635	11,2634	11,1248	0,139		
1,0 - 2,0	#1	11,3615	-	-	-		
	#2	10,4404	11,4404	10,8096	0,631	0,631	63,08
	#3	9,1453	-	-	-		
2,0 - 4,0	#1	10,3708	11,3712	10,4173	0,954		
	#2	9,2529	10,2538	9,3031	0,950	0,955	95,48
	#3	9,9506	10,9508	9,9896	0,961		
> 4,0	#1	12,3011	13,3006	12,3342	0,967		
	#2	9,8163	10,8160	9,8555	0,961	0,964	96,40
	#3	9,5873	10,5873	9,6229	0,964		

Tabela C – 67. Dados relativos à determinação do teor de inqueimados para a amostra de cinza da fracção de verdes original (COV).

<i>Fracção/Amostra</i>	<i>m<sub>cadinho</sub> (m<sub>1</sub>) [g]</i>	<i>m<sub>cadinho + amostra</sub> (m<sub>2</sub>) [g bs]</i>	<i>m<sub>cadinho + cinzas</sub> (m<sub>3</sub>) [g]</i>	<i>[kg inqueimado/kg cinza bs]</i>	<i>U<sub>d</sub> [% bs]</i>	
0 - 0,5	#1	10,7290	11,7293	11,6314	0,098	9,99
	#2	9,8274	10,8277	10,7284	0,099	
	#3	10,1399	11,1395	11,0370	0,103	
0,5 - 1,0	#1	10,4624	11,4630	11,0744	0,388	40,96
	#2	9,1314	10,1318	9,7240	0,408	
	#3	10,2635	11,2643	10,8313	0,433	
1,0 - 2,0	#1	11,3615	12,3622	11,5954	0,766	75,00
	#2	10,4404	11,4406	10,6944	0,746	
	#3	9,1453	10,1455	9,4077	0,738	
2,0 - 4,0	#1	10,3708	11,3703	10,4487	0,922	92,33
	#2	9,2529	10,2523	9,3277	0,925	
	#3	9,9506	10,9504	10,0279	0,923	
> 4,0	#1	12,3011	13,3015	12,3395	0,962	94,45
	#2	9,8163	10,8177	9,8598	0,957	
	#3	9,5873	10,5871	9,6721	0,915	

Tabela C – 68. Dados relativos à determinação do teor de inqueimados para a amostra de cinza da fracção de verdes lixiviada (CLV).

<i>Fracção/Amostra</i>	<i>m<sub>cadinho</sub> (m<sub>1</sub>) [g]</i>	<i>m<sub>cadinho + amostra</sub> (m<sub>2</sub>) [g bs]</i>	<i>m<sub>cadinho + cinzas</sub> (m<sub>3</sub>) [g]</i>	<i>[kg inqueimado/kg cinza bs]</i>	<i>U<sub>d</sub> [% bs]</i>	
0 - 0,5	#1	10,7290	11,7289	11,5051	0,224	22,51
	#2	9,8274	10,8273	10,5988	0,229	
	#3	10,1399	11,1396	10,9168	0,223	
0,5 - 1,0	#1	10,4624	11,4626	10,6265	0,836	84,53
	#2	9,1314	10,1315	9,2772	0,854	
	#3	10,2635	11,2641	10,4178	0,846	
1,0 - 2,0	#1	11,3615	12,3623	11,4407	0,921	91,68
	#2	10,4404	11,4401	10,5220	0,918	
	#3	9,1453	10,1453	9,2340	0,911	
2,0 - 4,0	#1	10,3708	11,3708	10,4282	0,943	94,19
	#2	9,2529	10,2541	9,3174	0,936	
	#3	9,9506	10,9504	10,0031	0,947	
> 4,0	#1	12,3011	13,3014	12,3364	0,965	96,62
	#2	9,8163	10,8169	9,8506	0,966	
	#3	9,5873	10,5876	9,6191	0,968	



Tabela C – 69. Valores da recta de calibração para a determinação da concentração de Potássio.

<i>Padrão</i>	<i>C<sub>Teórica</sub> [mg K/L]</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Intensidade corrigida</i>
Branco	0,0	4397	0
1	2,0	16804	12407
2	4,0	20501	16104
3	6,0	25539	21142
4	8,0	29961	25564
5	10,0	32399	28002

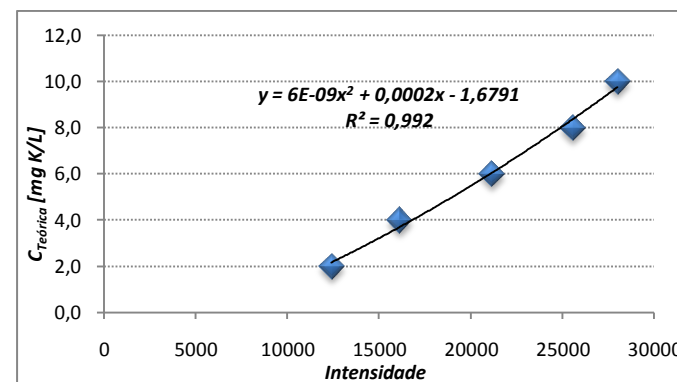


Figura C – 21. Recta de calibração para a determinação das concentrações de Potássio nas amostras de cinzas.

Tabela C – 70. Dados relativos à determinação das concentrações de Potássio para as amostras de cinzas de biomassa.

	Colorimetria				Digestão					
<i>Amostras</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Intensidade corrigida</i>	<i>FD</i>	<i>C<sub>K_Leitura</sub> [mg K/L]</i>	<i>V<sub>amostra</sub> [mL]</i>		<i>m<sub>amostra</sub> [g]</i>	<i>C<sub>K</sub> [mg K/kg cinza bs]</i>	<i>C' <sub>K</sub> [% cinza bs]</i>	<i>C'' <sub>K</sub> [% biomassa bs]</i>
					<i>Inicial</i>	<i>Final</i>				
<i>COC</i>	21456	17059	4	16,43			0,0206	79762	7,98	0,070
<i>CLC</i>	19070	14673	4	12,31	28,5	100,0	0,0204	60353	6,04	0,035
<i>COV</i>	27808	23411	4	28,79			0,0199	144696	14,47	0,268
<i>CLV</i>	27432	23035	1	7,00			0,0200	35008	3,50	0,029

Tabela C – 71. Valores da recta de calibração para a determinação da concentração de Sódio.

<i>Padrão</i>	<i>C<sub>Teórica</sub> [mg Na/L]</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Intensidade corrigida</i>
Branco	0,0	15104	0
1	2,0	19093	3989
2	4,0	22573	7469
3	6,0	27263	12159
4	8,0	31258	16154
5	10,0	33875	18771

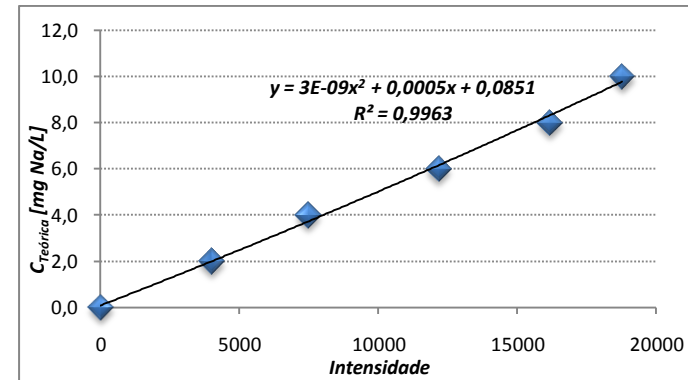


Figura C – 22. Recta de calibração para a determinação das concentrações de Sódio nas amostras de cinzas.

Tabela C – 72. Dados relativos à determinação das concentrações de Sódio para as amostras de cinzas de biomassa.

<i>Amostras</i>	<i>Colorimetria</i>			<i>Digestão</i>						
	<i>Intensidade</i>	<i>Intensidade corrigida</i>	<i>FD</i>	<i>C<sub>Na_Leitura</sub> [mg Na/L]</i>	<i>V<sub>amostra</sub> [mL]</i>		<i>m<sub>amostra</sub> [g]</i>	<i>C<sub>Na</sub> [mg Na/kg cinza bs]</i>	<i>C'<sub>Na</sub> [% cinza bs]</i>	<i>C''<sub>Na</sub> [% biomassa bs]</i>
<i>COC</i>	29253	14149	4	28,84	28,5	100,0	0,0206	139992	14,00	0,123
<i>CLC</i>	22315	7211	4	14,35			0,0204	70339	7,03	0,040
<i>COV</i>	21102	5998	4	11,92			0,0199	59888	5,99	0,111
<i>CLV</i>	19266	4162	1	2,07			0,0200	10369	1,04	0,009

Tabela C – 73. Valores da recta de calibração para a determinação da concentração de Cálcio.

<i>Padrão</i>	<i>C<sub>Teórica</sub></i> <i>[mg Ca/L]</i>	<i>Absorvância</i>	<i>Absorvância corrigida</i>
Branco	0,0	0,025	0,000
1	2,0	0,142	0,117
2	4,0	0,253	0,228
3	6,0	0,337	0,312
4	8,0	0,385	0,360
5	10,0	0,415	0,390

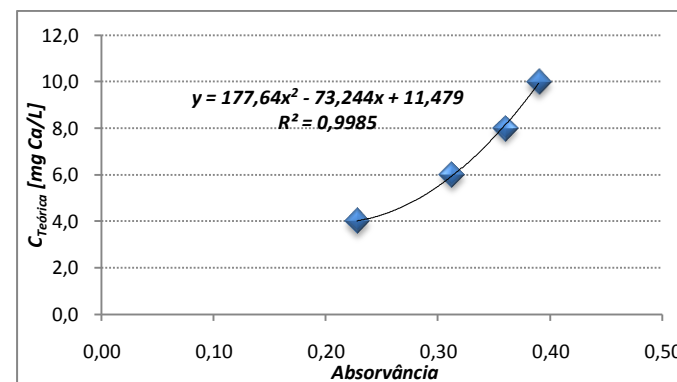


Figura C – 23. Recta de calibração para a determinação das concentrações de Cálcio nas amostras de cinzas.

Tabela C – 74. Dados relativos à determinação das concentrações de Cálcio para as amostras de cinzas de biomassa.

<i>Amostras</i>	Colorimetria			Digestão						
	<i>Absorvância</i>	<i>Absorvância corrigida</i>	<i>FD</i>	<i>C<sub>Ca, Leitura</sub></i> <i>[mg Ca/L]</i>	<i>V<sub>amostra</sub> [mL]</i>		<i>m<sub>amostra</sub> [g]</i>	<i>C<sub>Ca</sub> [mg Ca/kg cinza bs]</i>	<i>C'<sub>Ca</sub> [% cinza bs]</i>	<i>C''<sub>Ca</sub> [% biomassa bs]</i>
<i>COC</i>	0,337	0,312	1	5,92	28,5	100,0	0,0206	28735	2,87	0,025
<i>CLC</i>	0,385	0,360	2	16,27			0,0204	79740	7,97	0,046
<i>COV</i>	0,361	0,336	1	6,92			0,0199	34794	3,48	0,064
<i>CLV</i>	0,388	0,363	2	16,60			0,0200	82991	8,30	0,069

Tabela C – 75. Valores da recta de calibração para a determinação da concentração de Magnésio.

<i>Padrão</i>	<i>C<sub>Teórica</sub> [mg Mg/L]</i>	<i>Absorvância</i>	<i>Absorvância corrigida</i>
Branco	0,0	0,099	0,000
1	0,4	0,785	0,686
2	0,8	1,502	1,403
3	1,2	1,765	1,666
4	1,6	1,983	1,884
5	2,0	2,033	1,934

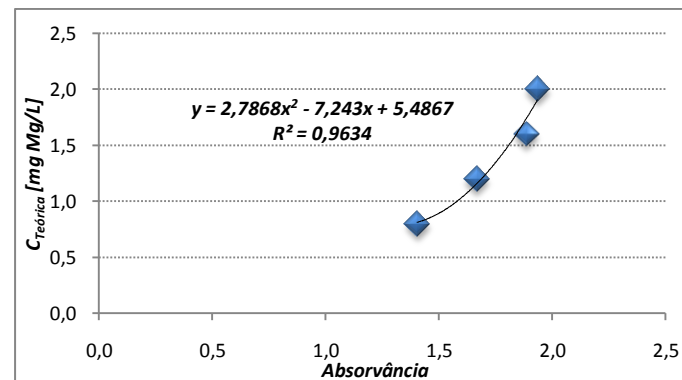


Figura C – 24. Recta de calibração para a determinação das concentrações de Magnésio nas amostras de cinzas.

Tabela C – 76. Dados relativos à determinação das concentrações de Magnésio para as amostras de cinzas de biomassa.

	Colorimetria				Digestão					
<i>Amostras</i>	<i>Absorvância</i>	<i>Absorvância corrigida</i>	<i>FD</i>	<i>C<sub>Mg_Leitura</sub></i> <i>[mg Mg/L]</i>	<i>V<sub>amostra</sub> [mL]</i>		<i>m<sub>amostra</sub> [g]</i>	<i>C<sub>Mg</sub> [mg Mg/kg</i> <i>cinza bs]</i>	<i>C' <sub>Mg</sub> [%</i> <i>cinza bs]</i>	<i>C'' <sub>Mg</sub> [%</i> <i>biomassa bs]</i>
					<i>Inicial</i>	<i>Final</i>				
<i>COC</i>	1,744	1,645	10	11,13			0,0206	54035	5,40	0,047
<i>CLC</i>	2,023	1,924	5	9,34	28,5	100,0	0,0204	45767	4,58	0,026
<i>COV</i>	1,560	1,461	10	8,53			0,0199	42873	4,29	0,079
<i>CLV</i>	2,011	1,912	5	9,13			0,0200	45648	4,56	0,038

